



# **Evolutions moléculaires au cours de la dégradation biotique et abiotique de polymères bio-sourcés (PLA et PBS) et fossiles à l'aide de la viscoélasticité à l'état fondu**

Audrey Ramone

## **► To cite this version:**

Audrey Ramone. Evolutions moléculaires au cours de la dégradation biotique et abiotique de polymères bio-sourcés (PLA et PBS) et fossiles à l'aide de la viscoélasticité à l'état fondu. Autre. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2015. Français. NNT : 2015CLF22643 . tel-01333562

**HAL Id: tel-01333562**

**<https://theses.hal.science/tel-01333562>**

Submitted on 17 Jun 2016

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**N° d'Ordre : D.U. 2643**

**UNIVERSITE BLAISE PASCAL**

U.F.R Sciences et Technologies

**ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES**

**N° 851**

**THESE**

Présentée pour obtenir le grade de

**DOCTEUR D'UNIVERSITE**

*Spécialité : Chimie-Sciences des Matériaux*

Par : **RAMONÉ Audrey**

*Master 2 « Élaboration, caractérisation et durabilité des matériaux »*

**ÉVOLUTIONS MOLÉCULAIRES AU COURS DE LA  
DÉGRADATION BIOTIQUE ET ABIOTIQUE DE POLYMÈRES  
BIO-SOURCÉS (PLA et PBS) ET FOSSILES À L'AIDE DE LA  
VISCOÉLASTICITÉ À L'ÉTAT FONDU**

Soutenue publiquement le 11 Décembre 2015, devant la commission d'examen :

Président :	<b>LEROUX Fabrice</b>	Directeur de Recherches CNRS
Rapporteurs :	<b>BRUZAUD Stéphane</b>	Professeur des Universités
	<b>MAJESTÉ Jean-Charles</b>	Professeur des Universités
Examineurs :	<b>DELOR JESTIN Florence</b>	Maître de conférences
	<b>GONON Laurent</b>	Professeur des Universités
	<b>KOUTNY Marek</b>	Professeur Assistant
	<b>VERNEY Vincent</b>	Chargé de Recherches CNRS









# Remerciements

Les études menées durant cette thèse ont été réalisées au sein de l'équipe «photochimie» de l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand (ICCF). A ce titre, je tiens à remercier Mohamed Sarakha qui m'a accueillie au sein de cette équipe. J'adresse également mes remerciements à Anne-Marie Delort, directrice de l'ICCF.

Je souhaite exprimer toute ma gratitude aux personnes qui m'ont encadrée tout au long de cette thèse. Plus particulièrement, je remercie Vincent Verney et Florence Delors-Jestin pour leur disponibilité, leurs conseils et leurs connaissances qu'ils ont mis à ma disposition pour mener ce projet au mieux.

Je tiens à remercier Fabrice Leroux, Directeur de Recherche CNRS à l'ICCF de Clermont-Ferrand de m'avoir accueillie et conseillée au sein de l'équipe matériaux inorganiques mais aussi d'avoir accepté de présider mon jury de thèse. Je remercie également Stéphane Bruzaud, Professeur à l'Université de Bretagne-Sud, ainsi que Jean-Charles Majesté, Professeur à l'Université Jean Monnet de Saint-Etienne, d'avoir accepté d'examiner ce travail et d'en être les rapporteurs auprès de l'université Blaise Pascal.

Je remercie également Laurent Gonon, Professeur à l'Université Joseph Fourier, et Marek Koutny, Professeur à l'Université Tomas Bata, d'avoir accepté de faire partie de ce jury. Je remercie plus particulièrement Marek Koutny de m'avoir accueillie à Zlin. Je remercie aussi les étudiants qui m'ont guidée dans cette ville et ce froid Tchèque : Jana Šerá, Silvie Pekarova et Karel Křížek.

Une partie des travaux ont été réalisés en collaboration avec l'entreprise Biobasic environnement, à ce titre je tiens à remercier Julien Troquet de m'avoir donné la possibilité de poursuivre mes travaux dans les meilleures conditions. Je remercie tous les membres de cette entreprise pour leur accueil toujours souriant et plus particulièrement Geoffrey Perchet pour sa disponibilité et son aide précieuse.

Je tiens à remercier toutes les personnes avec qui j'ai pu collaborer à l'institut de Chimie de Clermont-Ferrand. Dans l'équipe « matériaux inorganiques », Joel Cellier et Rodolphe Thirouard pour la DRX et les ATG, mais aussi les personnels techniques de

l'équipe « photochimie », Guillaume Vyard et Claire Masson-Poncet pour leur aide quotidienne. Je n'oublie pas non plus les personnes de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Clermont-Ferrand qui m'ont aidée pour la GPC, pour la polarimétrie ou bien juste pour trouver Florence : Cécile Espacieux, Gaelle Framery, Franck Jouandon et Pierre Berard.

Je tiens aussi à remercier toutes les autres personnes qui ont croisé mon chemin au cours de ces trois années. Je remercie tous les autres étudiants, stagiaires et personnes de passages pour leur bonne humeur et pour tous les bons moments que nous avons passés ensemble. Merci aux sportifs des pauses déjeuners de m'avoir permis de devenir une vraie sportive.

Un grand merci aux membres d'Orcet Roller Derby, merci aux filles l'équipe A comme de l'équipe B de m'avoir écouté râler et de m'avoir permis de me défouler à chaque entraînement. Je ne vous en veux pas pour les bleus, les bosses et la sueur, bien au contraire. J'espère que vous irez loin dans ce Championnat de France.

Mes plus tendres remerciements vont à Sébastien, mon médecin personnel qui m'a réparée après chaque blessure mais aussi et surtout mon partenaire qui m'a soutenue ces dernières années.

Et enfin, mes plus grands remerciements vont à ma famille, toujours présente. Ma maman et mes grands-parents pour avoir toujours été là et m'avoir fournie en conserves et en plats cuisinés maisons tout au long de mes études. Un remerciement spécial pour Gégé et son aide pour les déménagements et les allers-retours pour m'amener des clefs peu importe où j'étais.





# Table des matières

<b>INTRODUCTION GENERALE</b>	<b>13</b>
<b>CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE</b>	<b>19</b>
<b>A. Les matériaux biodégradables</b>	<b>21</b>
1. Définition.....	21
2. Les différentes catégories .....	22
a) En fonction de leur voie de synthèse	22
b) En fonction de leur biodégradation	23
<b>B. La biodégradation</b>	<b>24</b>
1. Normes de biodégradation.....	24
2. Principe de la biodégradation .....	25
a) Bio-assimilation	25
b) Différents paramètres impliqués	27
<b>C. L'acide polylactique</b>	<b>28</b>
1. Synthèse .....	28
2. Propriétés .....	31
3. Applications.....	31
4. Dégradation.....	32
a) Photo-dégradation	32
b) Hydrolyse	33
c) Biodégradation	34
<b>D. Le Polypropylène</b>	<b>35</b>
1. Synthèse .....	36
2. Propriétés et applications.....	37
3. Dégradation.....	37
a) Photo-dégradation	37
b) Biodégradation	39
<b>E. Le Poly(butylène succinate)</b>	<b>39</b>
1. Synthèse .....	40
a) Par polycondensation	40
b) Par couplage de chaîne	40
c) Par voie enzymatique	41
2. Propriétés et applications.....	42
3. Biodégradation .....	42
4. Le mélange PLA-PBS .....	44
<b>F. Les hydroxydes doubles lamellaires</b>	<b>44</b>
1. Structure.....	44
2. Synthèse .....	45
3. L'ajout de titane .....	46
a) L'oxyde de titane	46
b) L'ajout de titane dans les HDL	47
4. Polymère et HDL.....	47
<b>CHAPITRE II : PARTIE EXPERIMENTALE</b>	<b>51</b>
<b>A. Caractérisation des polymères</b>	<b>53</b>
1. Polarimétrie.....	53
2. Rhéologie à l'état fondu .....	54
a) Les mesures	54

b)	Rappels théoriques	55
c)	Les résultats	58
3.	Spectroscopie infra-rouge	61
4.	Spectroscopie UV	61
5.	Chromatographie d'exclusion stérique	62
6.	Analyses calorimétriques	62
<b>B.</b>	<b>Caractérisation des hydroxydes doubles lamellaires</b>	<b>64</b>
1.	Synthèse des HDL	64
2.	Diffraction des rayons X	65
3.	Diffraction des rayons X en température	65
4.	Analyse thermogravimétrique	66
<b>C.</b>	<b>Préparation des échantillons</b>	<b>66</b>
1.	Malaxage	66
2.	Pressage à chaud	67
<b>D.</b>	<b>Dispositif de photo-vieillissement</b>	<b>67</b>
<b>E.</b>	<b>Dispositif de biodégradation</b>	<b>68</b>
1.	Biodégradation en milieu aqueux	68
2.	Biodégradation en compost	71
a)	Pour le suivi des propriétés rhéologiques	71
b)	Pour la mesure du taux de minéralisation	72
3.	Dégradation par hydrolyse	72
 <b>CHAPITRE III : ETUDE DE LA BIODEGRADATION DE L'ACIDE</b>		
<b>POLYLACTIQUE 75</b>		
<b>A.</b>	<b>Caractérisation des PLA utilisés</b>	<b>77</b>
1.	Principales caractéristiques	78
2.	Comportement rhéologique	78
<b>B.</b>	<b>Biodégradation du PLA4042D</b>	<b>81</b>
1.	Biodégradation en milieu liquide	82
2.	Biodégradation en compost	83
a)	Minéralisation	83
b)	Rhéologie à l'état fondu	84
c)	Chromatographie par perméation de gel	86
<b>C.</b>	<b>Effet de la microstructure sur la biodégradation de films de PLA</b>	<b>87</b>
1.	Rhéologie, minéralisation et hydrolyse	88
2.	Spectroscopie IR	90
3.	Analyses calorimétriques	93
<b>D.</b>	<b>Effet de l'épaisseur</b>	<b>94</b>
1.	Rhéologie à l'état fondu	95
2.	Minéralisation et hydrolyse	97
3.	Analyses calorimétriques	99
<b>E.</b>	<b>Effet du photo-vieillissement sur la bio-assimilation du PLA</b>	<b>99</b>
1.	Photo-dégradation du PLA	100
a)	Spectroscopie UV-visible et spectroscopie infrarouge	100
b)	Rhéologie à l'état fondu	101
2.	Biodégradation des échantillons photo-vieillis	104
a)	Rhéologie à l'état fondu	104
b)	Minéralisation et hydrolyse	106
<b>F.</b>	<b>L'hydrolyse du PLA à différentes températures</b>	<b>108</b>
1.	Rhéologie à l'état fondu	108
2.	Dosage du carbone dissout	109
3.	Analyses calorimétriques	110
<b>G.</b>	<b>Conclusion</b>	<b>112</b>

<b>CHAPITRE IV : INFLUENCE DE L'AJOUT DE POLY(BUTYLENE SUCCINATE) SUR LA BIODEGRADATION DE L'ACIDE POLYLACTIQUE</b>	<b>115</b>
<b>A. Caractérisation du poly(butylène succinate)</b>	<b>117</b>
1. Propriétés du PBS .....	117
2. Photo-vieillissement du PBS .....	118
a) Spectrométrie Infrarouge .....	118
a) Analyses calorimétriques .....	118
b) Rhéologie à l'état fondu .....	119
3. Biodégradation du PBS .....	120
a) Rhéologie à l'état fondu .....	120
b) Analyses calorimétriques .....	121
<b>B. Caractérisation des mélanges</b>	<b>121</b>
1. Analyses calorimétriques .....	121
2. Spectroscopie Infrarouge .....	123
3. Rhéologie à l'état fondu .....	125
<b>C. Photo-vieillissement</b>	<b>128</b>
1. Analyses calorimétriques .....	128
2. Rhéologie à l'état fondu .....	129
<b>D. Biodégradation</b>	<b>131</b>
1. Observations .....	131
2. Analyses calorimétriques .....	131
3. Rhéologie à l'état fondu .....	132
<b>E. Conclusion</b>	<b>135</b>
 <b>CHAPITRE V : BIODEGRADATION D'UN POLYMERE NON-BIODEGRADABLE EN PRESENCE DE CHARGES DEGRADANTES</b>	 <b>139</b>
<b>A. Caractérisation du polypropylène</b>	<b>141</b>
1. Propriétés du polypropylène .....	141
2. Photo-dégradation du polypropylène .....	142
<b>B. Caractérisation des HDL</b>	<b>143</b>
1. Diffraction des rayons X .....	144
a) Feuilletés magnésium/aluminium .....	144
b) Feuilletés magnésium/fer .....	146
2. Diffraction des rayons X en température .....	148
a) Feuilletés magnésium/aluminium .....	148
b) Feuilletés magnésium/fer .....	151
3. Analyse thermogravimétrique .....	154
<b>C. Mélanges avec le polypropylène.</b>	<b>156</b>
1. Analyses calorimétriques .....	156
2. Spectroscopie Infrarouge .....	157
<b>D. Photo-dégradation</b>	<b>158</b>
1. Analyses calorimétriques .....	158
2. Rhéologie à l'état fondu .....	160
3. Spectroscopie Infrarouge .....	161
<b>E. Biodégradation</b>	<b>163</b>
1. Rhéologie à l'état fondu .....	164
2. Aspect du compost .....	165
3. Analyses calorimétriques .....	165
<b>F. Conclusion</b>	<b>167</b>
 <b>CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES</b>	 <b>169</b>
 <b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	 <b>177</b>





# **Introduction générale**



A l'heure où le respect de l'environnement est au cœur des préoccupations, aucun matériau n'est conçu sans que la question de son effet sur l'environnement ne soit posée. De plus en plus, les entreprises tentent de minimiser leur impact sur l'environnement et d'améliorer leurs produits pour les rendre plus respectueux de l'environnement.

Les polymères sont des matériaux très utilisés dans la société actuelle, on les retrouve dans de nombreux domaines d'utilisation allant de l'emballage d'aliments à l'aéronautique ou le textile. La majorité des polymères utilisés à l'heure actuelle sont des matériaux polluants. Leurs effets nocifs se retrouvent lors de leur synthèse nécessitant l'utilisation de solvants nocifs pour la santé, mais aussi en fin de vie. La dégradation de ce type de matériau est longue et peut aller jusqu'à plusieurs centaines d'années. Pour traiter les déchets plastiques, l'incinération est bien souvent la seule solution, ce qui n'est pas idéal au vu des gaz à effet de serre que cela produit.

Pour limiter l'impact des polymères, il est donc nécessaire de s'intéresser à toutes les étapes de son cycle de vie, de sa production à son recyclage. La synthèse de polymères à partir de ressources renouvelables est une piste envisagée, cela permettrait de limiter l'utilisation de dérivés pétroliers polluants en début de vie. En fin de vie, les matériaux plastiques se retrouvent parmi nos détritits, pour diminuer notre production de déchets, les industriels s'appliquent à limiter les emballages superflus mais peu de nos déchets sont traités de manière non polluante. La conception de matériaux plastiques recyclables ou biodégradables est une solution plus durable ce qui explique que ce sont des thèmes émergents incontournables dans la recherche actuelle sur les matériaux polymères.

Outre le fait de limiter la pollution, les polymères biodégradables sont aussi des produits très prisés par les consommateurs attentifs à leur empreinte carbone. La biodégradabilité ou la recyclabilité d'un matériau est un argument de vente pour les industriels, ce qui explique l'engouement pour la recherche sur ces polymères particuliers. Il est possible d'observer différentes appellations sur les objets en plastiques de la vie courante, ils peuvent être « biodégradables », « compostables » ou « oxo-dégradables ». Tous ces qualificatifs correspondent à des normes et des phénomènes de biodégradation précis.

L'étude réalisée au cours de cette thèse traite uniquement de la fin de vie des polymères et de leur dégradation biotique et abiotique. Le but ici, est de définir et de préciser les relations qui existent entre les évolutions moléculaires liées au vieillissement et le scénario de fin de vie. Ce manuscrit se découpe en cinq chapitres. Le premier fait un état de l'art sur la biodégradation des polymères ainsi que sur les matériaux polymères et les charges utilisés au cours de cette étude.

Le chapitre suivant est une présentation des différentes techniques utilisées pour la mise en œuvre des échantillons et pour leur caractérisation. Il est aussi présenté les différents moyens utilisés pour évaluer la biodégradation des polymères.

Le troisième chapitre porte sur la biodégradation de l'acide polylactique (PLA) et notamment l'utilisation de la rhéologie à l'état fondu pour suivre l'évolution de la structure du polymère au cours de sa biodégradation. Pour une meilleure compréhension des phénomènes mis en jeu, différents paramètres sont modifiés pour étudier leur impact sur la biodégradation du PLA. Il s'agit d'étudier les effets du photo-vieillissement, de l'épaisseur, de la fraction d'isomère D présent dans le PLA et de la température d'hydrolyse.

Le quatrième chapitre vise à améliorer les propriétés de biodégradation du PLA en le mélangeant à du poly(butylène succinate)(PBS). Il est déjà connu que cet ajout améliore les propriétés de mise en œuvre du PLA. Avec les meilleures propriétés de biodégradation du PBS, il serait possible d'obtenir un matériau avec les propriétés améliorées du PLA mais dont la biodégradation serait plus rapide. En plus de la dégradation en compost, la photo-dégradation de ces mélanges est aussi étudiée.

Après s'être intéressé à la biodégradation de polymères « compostables », le dernier chapitre traite de la dégradation d'un polymère non-biodégradable issu de ressources pétrochimiques, le polypropylène. Ce polymère déjà connu pour être oxo-dégradable, mais le but ici est de tenter d'obtenir un polymère qui montre un début de biodégradation s'il est préalablement dégrader. Afin d'induire une dégradation préalable du PP pour permettre la biodégradation, des hydroxydes doubles lamellaires (HDL) sont ajoutés au polymère. Différents HDL sont synthétisés et caractérisés selon différentes techniques. Après ajout par malaxage, les mélanges sont placés en compost et l'évolution de leurs propriétés est suivie tout au long de leur séjour dans ce milieu dégradant.

La majeure partie de ce travail a été réalisée à l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand : la partie sur les polymères au sein de l'équipe Photochimie et la partie sur les HDL au sein de l'équipe Matériaux Inorganiques. Ce travail est réalisé en collaboration avec l'entreprise Biobasic Environnement située au Biopôle à Saint-Beauzire et avec l'Université Thomas Bata de Zlin en République Tchèque pour les mesures de biodégradation en compost.



# **Chapitre I : Etude bibliographique**





## A. Les matériaux biodégradables

Les matériaux plastiques tiennent une place importante dans notre vie quotidienne. La production de matières plastiques qui était de 1,5 million de tonne en 1950 a atteint 230 millions de tonnes en 2009. Près de 40% de la production de plastiques sont utilisés dans un seul domaine d'application, l'emballage<sup>1</sup>.

Suite à la pollution engendrée par le traitement de nos déchets plastiques, la production de matériaux biodégradables est privilégiée face aux matériaux polluants <sup>1</sup>. La capacité de la production mondiale de ce type de matériaux n'a pas cessé d'augmenter, pour passer de 20 000 tonnes en 1995 à 226 000 tonnes en 2009, avec une prévision de 776 000 tonnes en 2016. L'un des polymères les plus utilisés est l'acide polylactique dont la production devrait atteindre 298 000 tonnes en 2016 <sup>2</sup>.

### 1. Définition.

Des normes européennes permettent de déterminer si un matériau peut être considéré ou non comme biodégradable. Pour être considéré comme biodégradable les emballages plastiques doivent répondre à quatre critères <sup>3</sup>:

- Etre composé d'au minimum 50% de matière organique et avoir des concentrations en métaux lourds limitées.
- Se fragmenter, la masse de fragments de taille supérieure à 2mm ne doit pas excéder 10% après 12 semaines.
- Atteindre un taux de biodégradabilité d'au moins 90% en 6 mois. Ce seuil est déterminé à partir d'essais normalisés par des normes définies.
- Ne pas être toxique après dégradation. Les fragments et molécules relarguées au cours de la dégradation ne doivent pas jouer sur la qualité du compost.

Affirmer qu'un matériau est biodégradable ou non, dépend des conditions dans lesquelles la biodégradabilité a été déterminée. Certains matériaux sont qualifiés de « compostables », pour cela ils doivent répondre à des caractéristiques précises. Le terme « compostable » n'est pas défini dans le dictionnaire français, il n'existe que dans les normes techniques officielles internationales. Les essais de compostabilité sont réalisés en compost à 58°C pendant au maximum 6 mois. En plus des trois essais avec le polymère, un test est réalisé en parallèle avec de la cellulose. Pour que l'essai soit valide,

---

<sup>1</sup><http://www.plasticseurope.org/Document/plastics-the-facts-20142015.aspx?FolID=2>

la cellulose doit atteindre un taux de biodégradation d'au moins 70% en 45 jours. Le matériau est considéré comme biodégradable s'il atteint 90% ou plus de la valeur de la cellulose lorsque celle-ci a atteint son plateau. Attention, les abus de langage sont courants, un polymère « compostable » peut être dit biodégradable en compost à 58°C, mais les matériaux biodégradables ne sont pas tous « compostables ».

## **2. Les différentes catégories**

Il existe différentes façons de classer les polymères biodégradables, soit en fonction de leur mode de synthèse, soit en fonction de leur biodégradation.

### **a) En fonction de leur voie de synthèse**

Dans le cas où ils sont classés en fonction de la voie de synthèse utilisée, deux grandes familles de polymères biodégradables se distinguent <sup>4,5</sup>:

- Les polymères issus de ressources fossiles
- Les polymères issus de ressources renouvelables

Les polymères d'origines synthétiques sont produits à base de ressources fossiles. La synthèse d'un polymère biodégradable consiste à créer des liaisons labiles (ester ou amide) facilement dégradables dans un compost spécifique. Cette catégorie regroupe des polyesters aliphatiques, des copolyesters aliphatiques et des copolyesters aromatiques.

Les polymères biodégradables issus de ressources renouvelables sont des polymères naturels ou dont la synthèse est basée sur des monomères qui ne proviennent pas de la pétrochimie. Tous les polymères bio-sourcés ne sont pas biodégradables.

Dans certaines classifications, en plus des deux catégories précédentes, trois sous catégories sont différenciées dans les polymères issus de ressources renouvelables <sup>6,7</sup>:

- Polymères naturels ou biopolymères
- Polymères issus d'origine microbienne
- Polymères issus des biotechnologies

Les biopolymères sont des polymères naturellement présents dans l'environnement. Ils sont issus de plusieurs types d'agro-composés tels que les polysaccharides, les protéines ou les lignines. Ils sont synthétisés lors du développement d'organismes vivants. Ils sont par nature plutôt hydrophiles. La plupart d'entre eux

peuvent être mis en œuvre à l'état natif ou plastifié, utilisés en tant que charge ou bien modifiés par des réactions chimiques. Les plus courants sont l'amidon et la cellulose, qui sont des macromolécules glucidiques.

Les polymères d'origine microbienne aussi appelés poly hydroxyalkanoates (PHA) sont des polyesters synthétisés au cours de la fermentation de matières premières d'origine naturelle qui sont excrétés ou stockés par les microorganismes.

Les polymères dits issus des biotechnologies sont obtenus par une polycondensation (chauffage) de monomères naturels ou identiques aux naturels. Le plus connu est le poly(acide lactique) provenant de la polymérisation de molécules d'acide lactique. Le monomère nécessaire à sa synthèse peut être obtenu par fermentation bactérienne à partir de ressources renouvelables.

Polymères issus de ressources fossiles	Polymères issus d'agro-ressources	Polymères issus d'origine microbienne	Polymères issus des biotechnologies
poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL) poly(butylène succinate adipate) (PBSA) poly(ester amide) (PEA) poly(butylène adipate téréphtalate) (PBAT)	Xanthane Cellulose Amidon Chitosane Caséine Soie Gluten Gélatine Lignine	poly(hydroxyalkanoates) (PHA) poly(hydroxybutyrate) (PHB) poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalérate) (PHBV)	Poly(acide lactique) (PLA)

*Tableau I-1 : Exemples de polymères pour les différentes familles (en fonction de leur synthèse) <sup>6,7</sup>*

### **b) En fonction de leur biodégradation**

La classification des polymères biodégradables peut aussi se baser sur la structure du polymère : aliphatique, aromatique... En effet la structure est ce qui confère au polymère toutes ses propriétés et qui définit la façon dont il sera dégradé. Les polymères sont alors classés en trois catégories <sup>8,9</sup>:

- Les polymères naturels biodégradables ou biopolymères, c'est une catégorie commune aux différents types de classification.
- Les polymères avec un squelette hydrolysable
- Les polymères avec un squelette non hydrolysable

Les polymères hydrolysables sont souvent plus sensibles à la biodégradation alors que d'autres polymères peu sensibles à l'hydrolyse requièrent un phénomène

d'oxydation supplémentaire pour permettre leur biodégradation. C'est le cas des polymères vinyliques qui possèdent des groupements facilement oxydables ou photo-oxydables.

Polymères naturels biodégradables	Polymères hydrolysables	Polymères avec un squelette non hydrolysable
Polysaccharides Amidon Cellulose Chitosane Acide alginique Polypeptide d'origine naturelle Gélatine	Polyesters Polycaprolactone (PCL) Polyamide (PA) Polyuréthanes (PU) Polyanhydrides	Poly(vinyl alcool) Poly(vinyl acétate) Polyacrylates

*Tableau I-2 : Exemples de polymères pour chaque famille de polymères (en fonction de leur biodégradation)*

## B. La biodégradation

### 1. Normes de biodégradation

Plusieurs organisations ont mis en place des normes qui régissent les techniques de mesures de la biodégradation. L'International Organisation for Standardisation (ISO) et l'American Society for Testing and Materials (ASTM) font partie des plus connues. Elles ont publié plus d'une trentaine de normes concernant la biodégradation des polymères <sup>10</sup>.

Comme le montre le Tableau I-3, il existe plusieurs manières de caractériser la biodégradation d'un polymère, en fonction du milieu dans lequel il est placé (milieu aqueux, compost, sol), si l'essai se déroule en présence d'oxygène ou non, de la façon dont l'évolution de la dégradation est suivie (suivre le dégagement de CO<sub>2</sub> ou la consommation de O<sub>2</sub>).

ISO n°	Particularité	Titre
ISO 14851	Aqueux	Evaluation de la biodégradabilité aérobie ultime des matériaux plastiques en milieux aqueux – Méthode par détermination de la demande en oxygène dans un respiromètre fermé
ISO 14852		Evaluation de la biodégradabilité aérobie ultime des matériaux plastiques en milieux aqueux – Méthode par analyse du dioxyde de carbone libéré
ISO 14855-1	Compost	Evaluation de la biodégradabilité aérobie ultime des matériaux plastiques dans des conditions contrôlées de compostages – Méthode par analyse du dioxyde de carbone libéré
ISO 16929	Désintégration	Evaluation de la désintégration des matériaux plastiques dans des conditions de compostages à une échelle pilote
ISO 20200		Evaluation de la désintégration des matériaux plastiques dans des conditions de compostages à l'échelle d'un laboratoire
ISO 17556	Sol	Evaluation de la biodégradabilité aérobie ultime des matériaux plastiques dans le sol
ISO14853	Anaérobique	Evaluation de la biodégradabilité anaérobie ultime des matériaux plastiques en milieux aqueux
ISO 15985		Evaluation de la biodégradabilité anaérobie ultime des matériaux plastiques en milieux solide

*Tableau I-3: Liste des normes sur les essais de biodégradation publiées par ISO <sup>11</sup>*

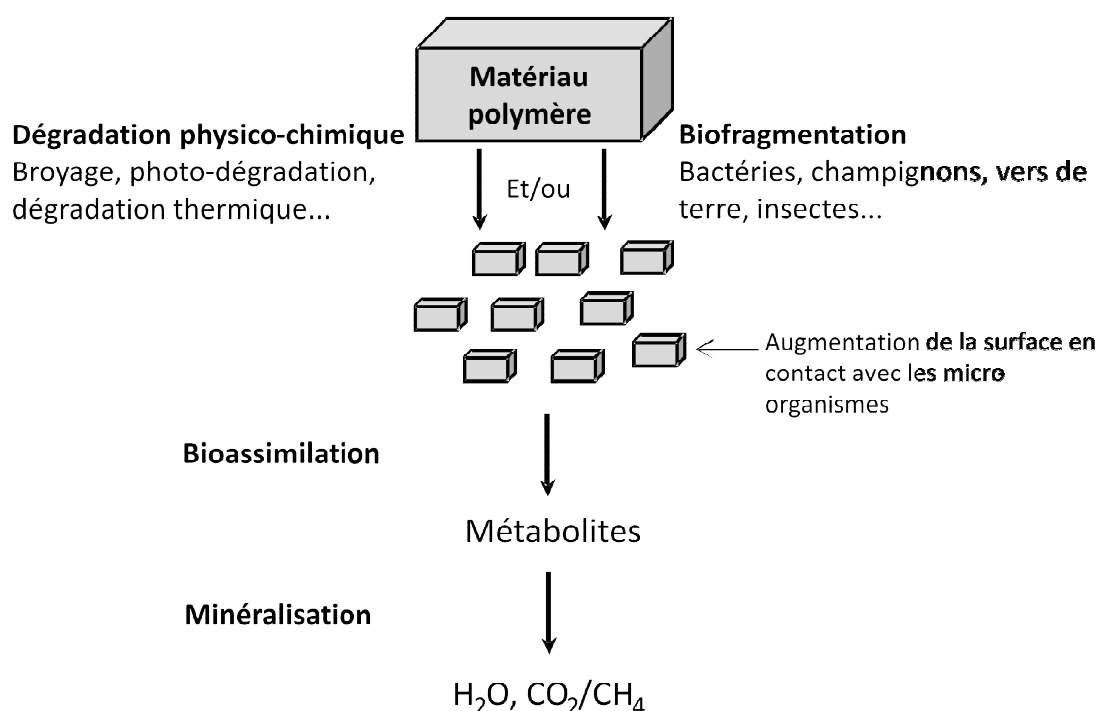
## **2. Principe de la biodégradation**

La biodégradabilité peut être définie comme un processus naturel de décomposition de la matière organique. Lorsqu'un polymère est qualifié de biodégradable, on parle du fait qu'il peut être assimilé par des micro-organismes.

### **a) Bio-assimilation**

Les polymères sont formés de longues chaînes carbonées peu solubles dans l'eau, il est donc difficile pour les micro-organismes de transporter ces molécules de hautes masses moléculaires dans les cellules où se déroule le processus biochimique d'assimilation. Pour diminuer la taille de ces cellules, les micro-organismes vont sécréter des enzymes qui vont attaquer la surface du matériau, on parle alors d'érosion de

surface. Une fois que des molécules assez petites pour être solubilisées dans l'eau sont obtenues, elles sont amenées jusqu'aux métabolites capables de les digérer. Après cette assimilation, les micro-organismes rejettent de l'humus, de l'eau, du dioxyde de carbone et même du méthane dans le cas d'une biodégradation anaérobie <sup>12</sup>.



*Figure I-1 : Mécanismes de biodégradation<sup>4</sup>*

En plus d'une attaque biochimique, des phénomènes physiques peuvent entraîner la fragmentation des chaînes de polymère comme l'hydrolyse, la dégradation thermique ou bien la photo-dégradation. Pour certains matériaux, cette dégradation physique est l'étape fondamentale permettant la suite de la biodégradation. La coexistence des phénomènes biochimiques et physiques rendent les mécanismes de biodégradation très complexes et différents pour chacun des polymères.

---

**b) Différents paramètres impliqués**

La biodégradation est un procédé hétérogène qui dépend de nombreux paramètres :

- Des paramètres qui vont modifier le polymère lui-même
- Des paramètres qui vont modifier le milieu dégradant
- Des paramètres qui vont varier en fonction du protocole expérimental.

Le fait de travailler dans différents milieux, en compost, en sol ou en milieu liquide implique de travailler avec des populations de bactéries différentes pour chaque milieu. Il est difficile de contrôler les différents micro-organismes qui vont se développer lors des différents essais. La composition de l'inoculum va aussi évoluer en fonction de la période de l'année et de la zone géographique où il est prélevé. Toutes ces différences impliquent des variations quant au potentiel biodégradable du milieu étudié <sup>13</sup>.

Des paramètres liés au déroulement de l'essai de biodégradation vont avoir leur importance. La présence d'humidité est aussi un paramètre important à réguler. L'eau favorise le développement de certains champignons. C'est aussi un vecteur pour les micro-organismes qui vont pouvoir migrer plus facilement dans le milieu dégradant et parfois même au travers du matériau à dégrader. La température est un paramètre influant dans la diversité de la population de micro-organismes : une température trop basse ne permettra pas le bon développement des bactéries alors qu'une température trop élevée va sélectionner les bactéries les plus thermorésistantes.

En plus des paramètres qui vont modifier le milieu, des paramètres directement liés au matériau vont jouer un rôle important. Tous les polymères ne sont pas biodégradables, les propriétés intrinsèques au matériau vont être importantes comme le caractère hydrophile ou hydrophobe du matériau ou son degré de polymérisation. Une faible masse moléculaire favorise la migration des molécules d'eau et donc favorise la biodégradation alors qu'un taux de cristallinité élevé engendrera une biodégradation plus lente. Si la structure du matériau est changée au cours de son cycle de vie, alors toutes ses propriétés peuvent évoluer et donc influencer sa biodégradation <sup>14</sup>.



## C. L'acide polylactique

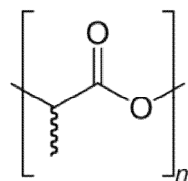


Figure I-2 : Unité monomère de PLA

L'intérêt principal de l'acide polylactique (PLA) provient de sa faible nocivité sur l'environnement. Il est issu de ressources renouvelables et sa compostabilité fait de lui une excellente alternative pour remplacer les emballages plastiques issus de dérivés pétroliers et aussi limiter l'accumulation de déchets polluants.

### 1. Synthèse

Plusieurs voies de synthèse du PLA ont été développées. Le PLA peut être obtenu par une polycondensation directe de l'acide lactique ou bien par polymérisation par ouverture de cycle de dimère d'acide lactique. Les polymères obtenus par polycondensation à partir de l'acide lactique, sont généralement référencés sous le nom de poly(acide lactique) et ceux obtenus par polymérisation par ouverture de cycle du lactide sont dénommés poly(lactide).

L'acide lactique permettant la polymérisation peut être obtenu par fermentation de ressources totalement renouvelables. De par la présence d'un carbone asymétrique, il existe sous la forme de deux stéréo-isomères : la forme levo-lactique (L), majoritairement présente dans la nature et la forme dextro-lactique (D), plus rare <sup>15</sup>.

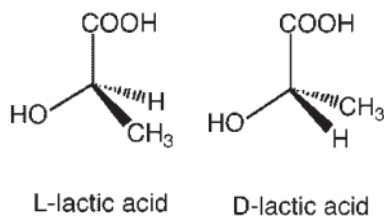


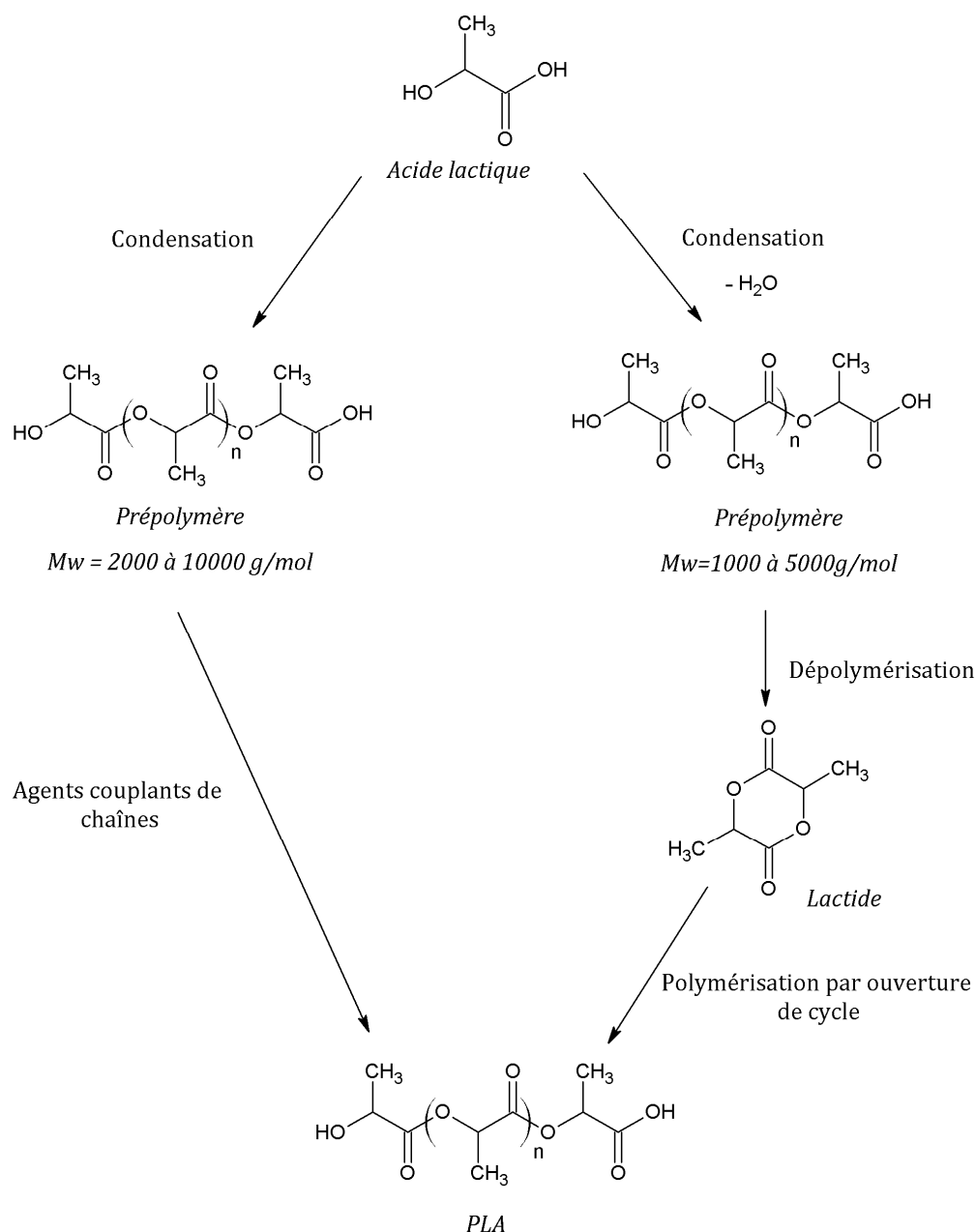
Figure I-3 : Structures des deux stéréo-isomères d'acide lactique <sup>16</sup>

La polycondensation directe est une réaction d'équilibre qui entraîne la production d'une molécule d'eau pour chaque monomère réagissant. Il est difficile de

---

supprimer toutes traces d'eau lors des dernières étapes de polymérisation ce qui va limiter la réaction. Les polymères ainsi obtenus ne peuvent atteindre que de faibles masses moléculaires, mais de plus hautes masses peuvent être atteintes par l'ajout d'un agent couplant.

Déjà au début des années 1930, Carothers cherchait à développer une autre méthode de synthèse du PLA à partir de dimères cycliques d'acide lactique. Ce n'est que quelques années plus tard que la polymérisation par ouverture de cycle (ROP pour Ring Opening Polymerization en anglais) est mise au point. Aujourd'hui, la ROP est la méthode de synthèse du PLA la plus utilisée. Elle permet de contrôler de manière précise la masse moléculaire et donc d'ajuster certaines propriétés <sup>17</sup>.

Figure I-4 : Synthèse du PLA<sup>18</sup>

La ROP est une polymérisation en plusieurs étapes. Cargill Dow LLC, une entreprise spécialisée dans la synthèse du PLA, a breveté un procédé de production qui permet l'obtention d'un polymère partiellement bio-sourcé à faible coût. L'acide lactique est obtenu par fermentation du dextrose. La polymérisation commence par une polycondensation de l'acide lactique pour obtenir un prépolymère de faible masse moléculaire. Celui-ci est ensuite converti en dimères cycliques par réaction de cyclisation intramoléculaire sous basse pression. Ce procédé nécessite l'utilisation de catalyseurs métalliques nocifs pour l'environnement tel que l'octoate d'étain  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$

pour augmenter le rendement et la sélectivité de la réaction. Le mélange de dimères est ensuite purifié par distillation sous vide et les lactides sont polymérisés en PLA par ouverture de cycle. Le monomère restant est recyclé au début du procédé.

## 2. Propriétés

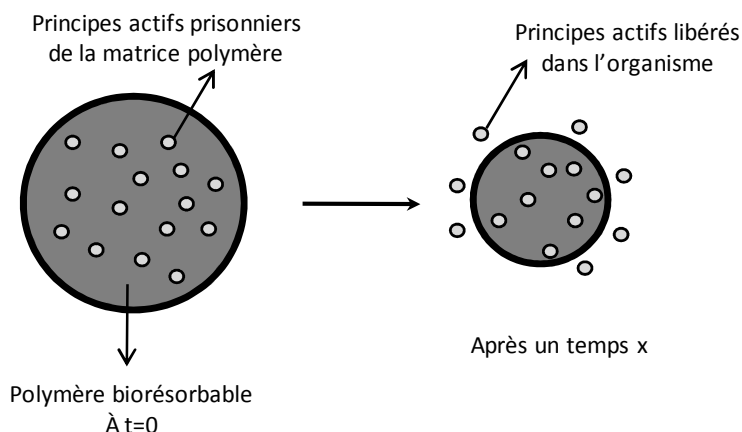
Le PLA est un polymère thermoplastique qui peut être semi-cristallin ou bien totalement amorphe. Ces propriétés physiques sont liées à sa structure, sa masse moléculaire et son histoire thermique. La présence uniquement de L-lactide, de D-lactide ou un mélange des deux va jouer un rôle important sur les caractéristiques du polymère final.

La température de transition vitreuse se situe à 58°C. La température de fusion peut varier entre 130 et 230°C. La densité du PLA amorphe est de 1,25.

En plus d'être semi-cristallin, le PLA est polymorphe. Trois formes cristallines sont identifiées :  $\alpha$ ,  $\beta$ , et  $\gamma$ . La forme  $\alpha$  est la plus commune, elle est obtenue par fusion ou recristallisation en solution <sup>19,20</sup>. La forme  $\beta$  est quant à elle obtenue par étirage à vitesse élevée de la forme  $\alpha$  <sup>21</sup>. Plus rarement observée, la forme  $\gamma$  est obtenue par cristallisation épitaxique <sup>22</sup>.

## 3. Applications

Le PLA est un polymère bio-sourcé, « compostable » et biocompatible. Son coût de production élevé a longtemps limité son utilisation au domaine médical. Il est d'ailleurs très largement étudié dans ce domaine. Il est utilisé pour des applications où son caractère bio-résorbable joue un rôle important, comme par exemple dans des dispositifs bio-assimilables par le corps humain tel que du fil de suture résorbable <sup>23</sup>. Il est aussi envisagé comme matériau capsule dont la dégradation permettrait le relargage progressif de principes actifs comme le décrit la Figure I-5. Sa biocompatibilité est très largement exploitée pour la fabrication de prothèses, de fixations orthopédiques, de vis et de broches, de ligaments et de tendons artificiels, de matrice de régénération de tissus <sup>24,25</sup>.



*Figure I-5 : Principe de résorbabilité et de relargage*

Depuis le développement de nouvelles techniques de synthèse diminuant le coût de production, de nouveaux domaines se sont ouverts à l'utilisation du PLA. De plus, il présente des propriétés intéressantes et atteint des niveaux de performances similaires aux polymères issus de la pétrochimie tels que le polyéthylène ou le polypropylène. Il est un concurrent important dans les domaines du textile et de l'emballage. Non toxique, il peut être directement en contact avec des aliments <sup>18</sup>. Des bouteilles d'eau et de lait, des gobelets jetables et divers emballages alimentaires sont produits en PLA. En plus d'être bio-sourcé, le PLA a la capacité à être biodégradable, c'est pourquoi il est très largement étudié dans le but de réduire nos déchets et de limiter notre impact néfaste sur l'environnement.

Facile à co-polymériser, de nombreuses associations peuvent être envisagées avec du PBS, du PCL ou du PS, pour en améliorer les propriétés <sup>26-28</sup>. Il peut être trouvé sous forme de films transparents, de fibres ou bien moulé par injection en forme de bouteille par exemple.

## 4. Dégradation

### a) Photo-dégradation

Au cours du photo-vieillissement, coupures de chaînes et/ou recombinaisons peuvent être observées de façon compétitive <sup>29,30</sup>. Généralement, l'une de ces réactions est prédominante et définit le comportement global du matériau sous exposition UV. Les coupures de chaînes conduisent à une plus grande mobilité moléculaire (diminution des masses) et se traduisent par un renforcement du caractère visqueux du matériau. Au contraire, les recombinaisons génèrent des liaisons covalentes interchaînes susceptibles

de conduire à la formation d'un réseau tridimensionnel (réticulation). Ce phénomène se traduit par un renforcement du caractère élastique du matériau.

L'irradiation du PLA entraîne des modifications des propriétés physiques du polymère. La photo-dégradation du PLA suit un mécanisme d'érosion globale <sup>31</sup>. La masse moléculaire diminue pendant l'irradiation. Les coupures de chaînes sont prédominantes. La cinétique est moins rapide pour un mélange des deux stéréocomplexes que pour les isomères L et D purs <sup>32</sup>.

### b) Hydrolyse

La première étape de dégradation du PLA est l'hydrolyse des fonctions esters qui a lieu aléatoirement sur la chaîne carbonée. La cinétique de la réaction dépend de la température, de la morphologie du PLA et de la présence d'acide ou de base. C'est une réaction auto-catalytique liée à la production d'acide carboxylique en bout de chaîne qui va catalyser l'hydrolyse. La présence de lactides et d'oligomères de faible masse moléculaire va aussi participer à cet effet auto-catalytique en augmentant la quantité de groupements carboxyles en bout de chaîne <sup>33</sup>. Pour les mêmes raisons, plus la masse du PLA est faible plus l'hydrolyse sera catalysée et donc plus la réaction aura lieu rapidement.

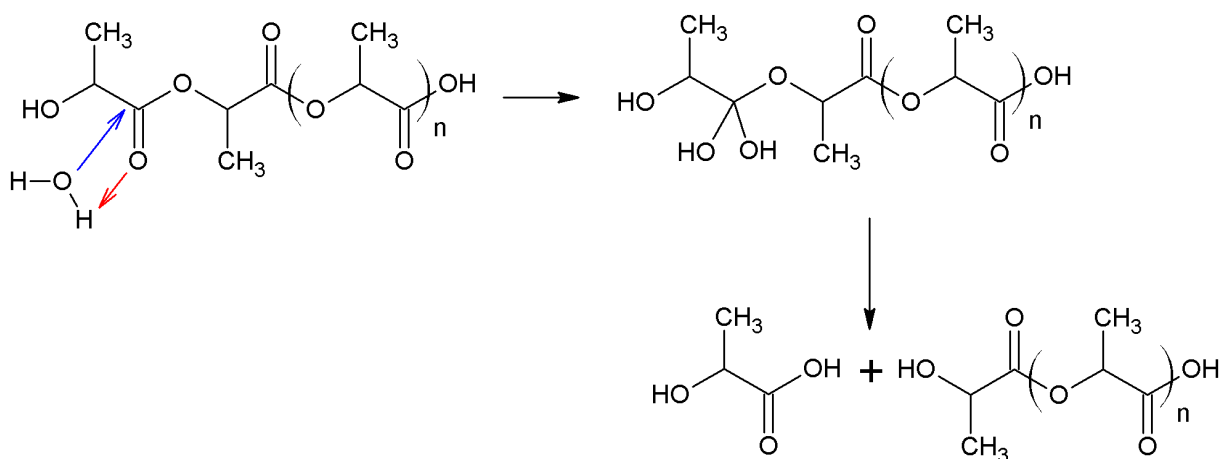


Figure I-6 : Mécanismes d'hydrolyse du PLA

L'intérieur d'un échantillon épais sera hydrolysé plus vite que la surface par effet de lixiviation. En surface, l'arrachement d'oligomères de faibles masses entraîne une diminution de l'effet auto-catalytique. Au contraire, au cœur de l'échantillon, la proximité des bouts de chaînes et la plus forte concentration en oligomère favorisent l'hydrolyse.

A des températures supérieures à la température de transition vitreuse  $T_g$ , la dégradation du PLA est plus importante. La mobilité des chaînes autorisée au-dessus de la température de transition vitreuse, permet la migration des molécules d'eau dans le matériau et favorise la réaction d'hydrolyse. Sur le même principe, la cristallinité va elle aussi jouer un rôle dans la migration de l'eau : les zones cristallines sont défavorables à la perméation de l'eau alors que les zones amorphes plus favorables à cette migration sont plus susceptibles d'être hydrolysées <sup>34</sup>.

### **c) Biodégradation**

Le mot biodégradation est utilisé aussi bien pour décrire la biodégradation dans la nature que pour décrire le comportement d'un polymère dans le corps humain. Or les deux ne sont pas similaires, des paramètres différents rentrent en jeu.

Dans le corps humain, il a été montré une différence du caractère dégradable entre les deux stéréo-isomères. La protéinase K dégrade préférentiellement l'isomère L n'a que peu d'effet sur l'isomère D <sup>35</sup>. Dans l'environnement, les études ne relatent pas d'effets notoires liés aux différents stéréo-isomères.

La première étape de dégradation est l'hydrolyse suivie par l'attaque des résidus par les micro-organismes. Le PLA présente une bonne aptitude à s'hydrolyser, les oligomères de faibles masses obtenus par cette étape sont assimilables par des bactéries naturellement présentes dans l'environnement <sup>36</sup>. Placé à l'extérieur dans des conditions de vieillissement naturel, le PLA est facilement dégradé par des phénomènes d'hydrolyse et de photo-dégradation <sup>37</sup>. Placé en conditions de compostage, il se dégrade rapidement et est transformé en sous-produits de faible toxicité jusqu'à être converti en dioxyde de carbone. Cependant, s'il n'est pas en conditions de compostage, il n'atteint pas un seuil de biodégradation suffisant pour être réellement qualifié de matériau biodégradable.

Le PLA est un polymère très sensible aux phénomènes extérieurs, sa biodégradation va être influencée par ces différents phénomènes. Les paramètres favorisant l'hydrolyse du PLA tels qu'un faible taux de cristallinité ou une faible masse moléculaire, orientent aussi vers la biodégradation. La forme de l'échantillon placé en compost est un paramètre déterminant dans la dégradation du PLA. L'effet de l'épaisseur a déjà été montré dans le cadre de l'hydrolyse, mais dans le cadre de la

biodégradation, l'effet est inverse. Les échantillons sous forme de poudre présentent une meilleure aptitude à être dégradés que des films de polymère<sup>38</sup>.

## D. Le Polypropylène

Appartenant à la famille des polyoléfines, le polypropylène est un thermoplastique utilisé à grande échelle, il représente plus d'un cinquième de la production de matériaux plastiques.

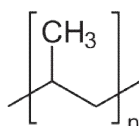


Figure I-7 : Unité monomère de polypropylène

La présence d'un carbone asymétrique permet l'obtention de polymères de tacticité différente en fonction de la position des groupements méthyles.

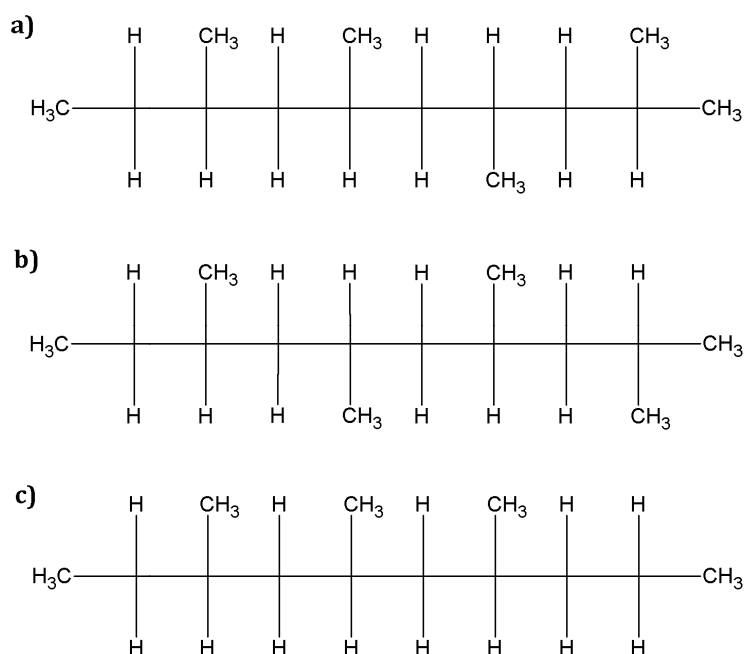


Figure I-8 : Structures du polypropylène: a) atactique ; b) syndiotactique ; c) isotactique <sup>39</sup>

Lorsque la position des méthyles est aléatoire le long de la chaîne, le polypropylène est dit atactique. Si les méthyles sont tous situés du même côté, alors il est isotactique. Et enfin, s'ils sont alternativement positionnés d'un côté, puis de l'autre de la chaîne, alors il est dit syndiotactique <sup>40</sup>.



## 1. Synthèse

Le polypropylène provient de la polymérisation du monomère propylène. Cette réaction n'est possible qu'en présence de catalyseurs tels que des oxydes métalliques ou de catalyseurs Ziegler-Natta. Ces derniers sont les plus utilisés dans l'industrie, ils permettent un meilleur degré de stéréorégularité et un meilleur rendement <sup>41</sup>. Ils ont été mis au point par Karl Ziegler et Giulio Natta qui ont reçu le Prix Nobel en 1963 pour ces travaux <sup>42</sup>.

De nombreux auteurs ont essayé de décrire le mécanisme mis en jeu lors de la polymérisation avec les catalyseurs Ziegler Natta mais il reste de nombreuses controverses. Comme cela est décrit sur la Figure I-9, il est nécessaire d'ouvrir la double liaison pour provoquer un enchainement des unités monomères. Il semblerait que les molécules de catalyseurs doivent se fragmenter le plus possible pour être mieux dispersées dans le mélange réactionnel mais aussi pour fournir le plus de sites actifs pour le monomère. C'est une réaction très exothermique.

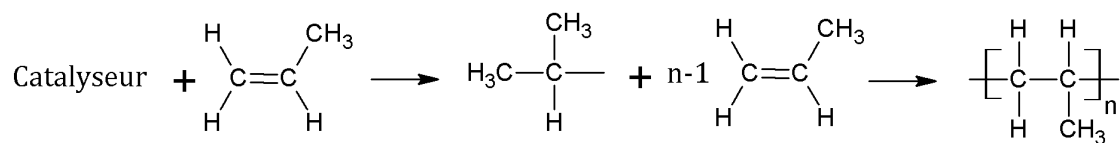


Figure I-9 : Principe de la polymérisation Ziegler-Natta <sup>42</sup>

Après polymérisation du monomère, un mélange de polypropylène atactique et isotactique est obtenu. Avant l'ajout de charges pour l'utilisation finale, le polymère est purifié pour garder un matériau stéréo-régulier.

Depuis leur mise au point, les procédés industriels pour produire du polypropylène n'ont pas cessé de s'améliorer pour une production moins coûteuse d'un matériau toujours plus performant. Trois procédés de production se distinguent en fonction du milieu réactionnel utilisé <sup>43</sup> :

- Procédé en suspension : le propylène est polymérisé à l'état liquide entre 60 et 80°C. Le catalyseur est lui aussi mis en suspension avant d'être ajouté pour la synthèse.
- Procédé en masse : dans ce cas, on évite la présence de diluant inerte, la polymérisation a lieu dans la même gamme de température.
- Procédé en phase gazeuse : de même que pour le procédé en masse, pas besoin de diluant.

## 2. Propriétés et applications

L'amélioration constante des méthodes de production et la possibilité de faire varier ses propriétés en le co-polymérisant et en l'additionnant de charges font du polypropylène un polymère très prisé par les industriels. Il se retrouve aussi bien dans le secteur de l'emballage que dans celui de l'industrie automobile, de l'électroménager ou des textiles <sup>39</sup>.

Masse volumique	0,900 à 0,905 g/cm <sup>3</sup>
Température de fusion	140 à 150°C
Température de cristallisation	100 à 120°C
Résistance en traction à 23°C	30 -35 MPa
Température de fragilité	-50 à +20°C
Module de rigidité en flexion	500-2000 MPa

*Figure I-10 : Propriétés du polypropylène <sup>40</sup>*

Le polypropylène est caractérisé par sa grande rigidité. En raison de sa structure très régulière, le polypropylène isotactique est le plus cristallin ce qui lui confère de meilleures propriétés mécaniques. De par ses propriétés semblables à celle d'une cire, le polypropylène atactique est utilisé pour fabriquer des colles thermofusibles <sup>44</sup>.

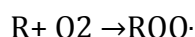
En plus de ces propriétés mécaniques et thermiques intéressantes, il présente la particularité de pouvoir être recyclé.

## 3. Dégradation

### a) Photo-dégradation

Le photo-vieillessement du polypropylène se traduit par des coupures de chaînes. De par sa structure, le PP n'absorbe pas les rayonnements UV, mais il a des défauts chromophores liés à sa mise en œuvre. Différents défauts sont présents en faible concentration dans la structure du polymère : hydroperoxydes, peroxydes, cétones, doubles liaisons. Ces défauts vont être le point de départ de la réaction de photo-oxydation en trois étapes:

- Amorçage : Défaut du polymère +  $h\nu \rightarrow$  formation de radicaux R
- Propagation : Réaction des radicaux avec le polymère ou l'oxygène



- Terminaison : réaction de deux radicaux pour former un produit inactif

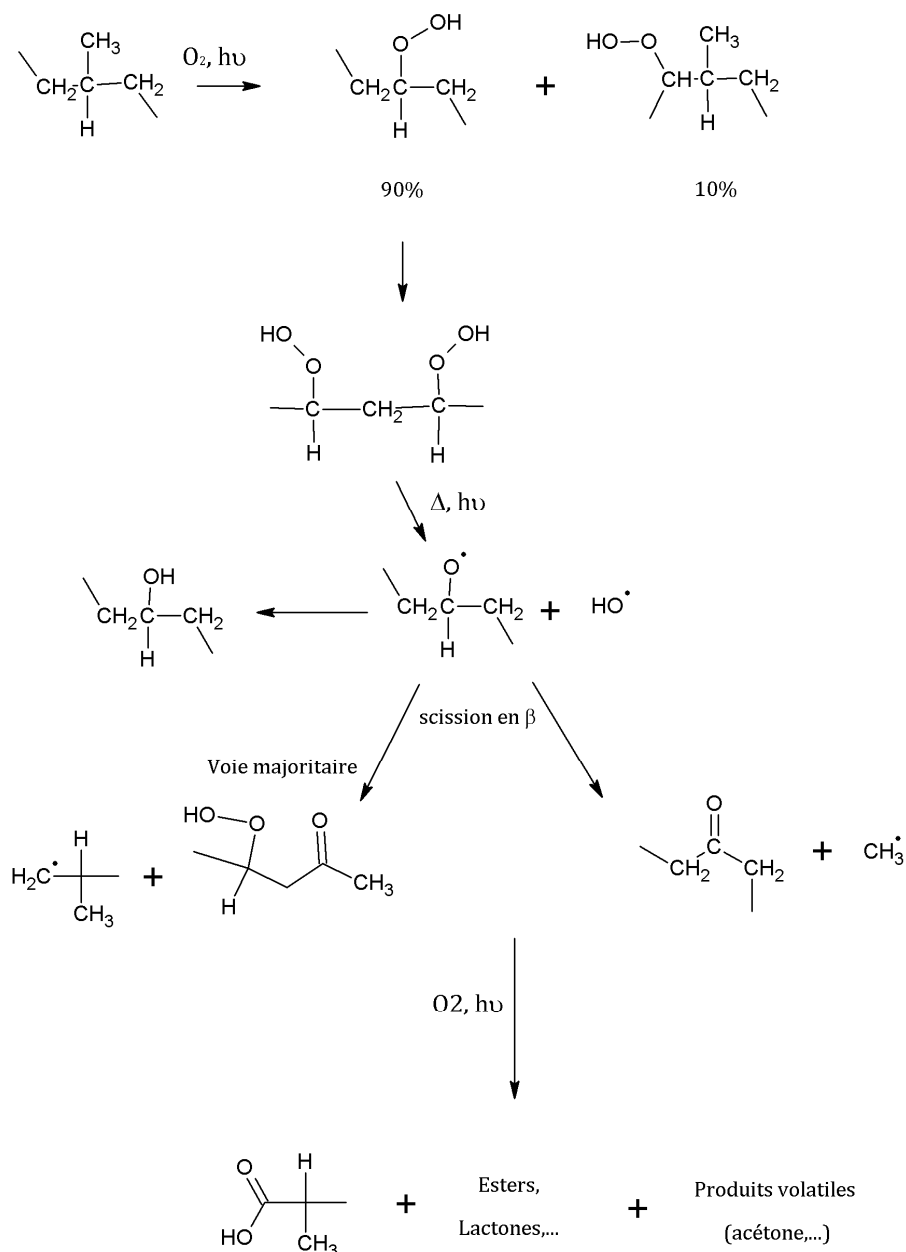


Figure I-11 : Mécanisme de photo-dégradation du polypropylène <sup>45</sup>

La première étape de photo-dégradation du PP est la formation d'hydro-peroxydes par réaction entre le polymère et l'oxygène excité par les rayonnements UV. Ils se décomposent ensuite en radicaux alcoxydes qui vont capter un hydrogène sur la chaîne de polymère et entraîner une scission en  $\beta$ . Les alcools et les cétones ainsi formés sont oxydés et vont générer la formation d'acides carboxyliques et d'autres produits carbonés ce qui entraîne de nouvelles coupures de chaînes <sup>46</sup>. Les acides carboxyliques formés sont des produits finaux stables. L'augmentation de la concentration de ce type de produit est généralement utilisée pour suivre l'évolution de la photo-oxydation du polypropylène <sup>45</sup>.

## b) Biodégradation

La dégradation naturelle des polyoléfines est un processus lent. L'utilisation de ces polymères dans de nombreux emballages a amené la nécessité de rendre ce type de polymère biodégradable.

L'ajout d'additifs pro-dégradants va initier une étape de dégradation qui doit permettre l'assimilation des fragments ainsi formés, on parle alors d'oxo-biodégradation <sup>47</sup>. Utilisés lors de la première étape de biodégradation, ces additifs vont accélérer la réaction entre les carbones des chaînes de polymères et l'oxygène présent dans l'atmosphère. Cette étape repose sur un processus abiotique et peut être accélérée par la photo-dégradation ou la dégradation thermique <sup>48,49</sup>.

La seconde étape est basée sur l'assimilation par les microorganismes des groupements oxydés qui sont transformés en dioxyde de carbone, en eau et en humus. La formation de groupements fonctionnels oxygénés pendant l'étape précédente rend le polymère hydrophile. L'absorption d'eau dans le polymère est un facteur favorisant la prolifération des bactéries au cœur du matériau.

## E. Le Poly(butylène succinate)

Le poly(butylène succinate) (PBS) est un polyester aliphatique biodégradable qui contrairement au PLA est essentiellement issu de dérivés pétrochimiques. Depuis 2012, PTTMCC Biochem, la co-entreprise qui réunit le Thaïlandais PTT et le Japonais Mitsubishi Chemical Corporation (MCC) a annoncé la production de PBS à partir d'acide succinique bio-sourcé. La construction de la première usine de PBS bio-sourcé a débuté en septembre 2014, une fois terminée, elle devrait produire 20 000 t/an de PBS bio-sourcé.

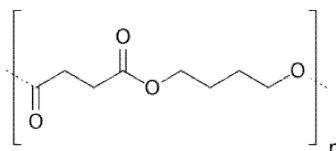


Figure I-12 : Unité monomère de poly(butylène succinate)

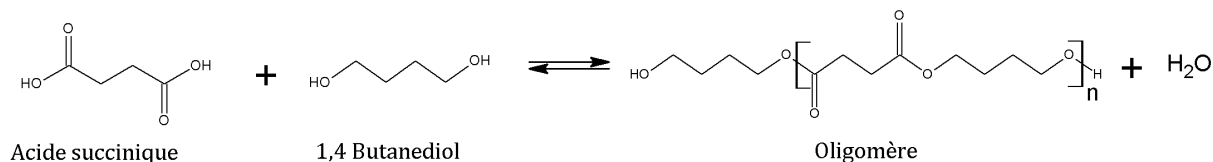
## 1. Synthèse

Le PBS peut être synthétisé de différentes façons <sup>50</sup>:

- Par polycondensation
- Par couplage de chaînes
- Par voie enzymatique

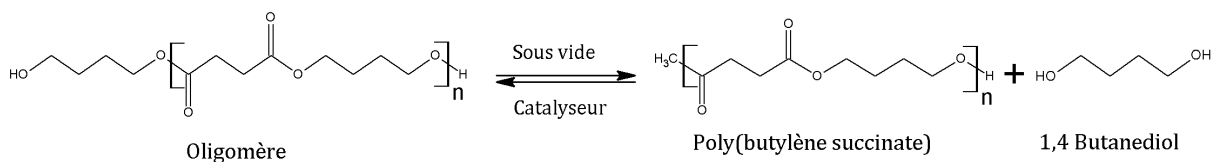
### a) Par polycondensation

La polycondensation est une méthode qui a déjà fait ses preuves pour la synthèse du poly(éthylène téréphtalate). Depuis 1975, cette méthode est aussi utilisée pour synthétiser du PBS <sup>51</sup>. Il peut être synthétisé par estérification du 1,4-butanediol avec l'acide succinique. C'est un procédé en deux étapes, la première est représentée sur la Figure I-13, c'est l'estérification du diol avec l'acide pour former des oligomères de PBS.



*Figure I-13 : Première étape de synthèse du PBS: estérification du diol avec l'acide*

Ensuite, comme sur la Figure I-14, ces oligomères sont trans-estérifiés à une température plus élevée, sous vide en présence d'un catalyseur tel que le zinc, le titane ou l'étain.



*Figure I-14 : Seconde étape de synthèse du PBS : polycondensation des oligomères*

### b) Par couplage de chaîne

Comparée à la polycondensation directe, cette méthode nécessite une étape supplémentaire qui fait intervenir une molécule de couplage. Cette molécule possède un groupement réactif à chacune de ces extrémités afin d'allonger la chaîne existante en reliant deux prépolymères fonctionnalisés en bouts de chaîne par des fonctions acide ou hydroxyle.



L'utilisation de lipase pour la synthèse du PBS évite l'utilisation de catalyseurs métalliques souvent nocifs pour l'environnement ou l'être humain. Les PBS par voie enzymatique sont préférentiellement utilisés dans le domaine biomédical <sup>50</sup>. Les conditions de synthèse sont plus douces que les méthodes décrites précédemment, les réactions se déroulent sous vide à des températures plus faibles <sup>55,56</sup>. Néanmoins, ce type de synthèse nécessite des temps de réaction assez longs. Il est nécessaire de former un oligomère cyclique avant de procéder à une polymérisation par ouverture de cycle qui peut prendre plusieurs jours afin d'atteindre des masses moléculaires élevées.

## 2. Propriétés et applications

Le PBS est un polyester semi-cristallin dont la structure cristalline est de type monoclinique <sup>57</sup>. D'une manière générale, sa température de transition vitreuse  $T_g$  est située aux alentours de  $-35^{\circ}\text{C}$  et sa température de fusion  $T_f$  est aux alentours de  $115^{\circ}\text{C}$ . La résistance à la traction d'un échantillon non orienté est proche de celle du polypropylène et se situe à des valeurs proches de 30 à 35 MPa. Le module d'Young du PBS est de l'ordre de 300 à 500 MPa et dépend du taux de cristallinité du polymère <sup>58</sup>.

Le PBS et ses copolymères peuvent être utilisés comme emballages alimentaires, bouteilles, sacs de supermarché ou bien films de paillage <sup>50,59</sup>.

## 3. Biodégradation

De nombreuses études ont déjà mis en évidence le caractère biodégradable du PBS dans différents milieux :

- Dans l'eau,
- En milieu liquide avec des boues activées,
- En sol,
- En compost.

La vitesse de biodégradation du PBS va être influencée par différents paramètres : la structure chimique du polymère, la structure à l'échelle microscopique (taux de cristallinité, épaisseur des lamelles cristallines), la forme de l'objet et les conditions de dégradation. Cependant, en fonction du milieu dans lequel il est placé, la dégradation du PBS ne sera pas sensible aux mêmes paramètres.

Le PBS est très sensible à l'eau, on parle parfois d'hydro-biodégradation. En effet, la première étape de sa biodégradation est l'hydrolyse. Représentée sur la Figure I-16, la réaction de l'eau avec les fonctions esters conduit à la formation de bouts de chaînes acides carboxyliques <sup>60</sup>. La diminution de la masse moléculaire permet la bio-assimilation du polymère. Le clivage des chaînes se fait aléatoirement sur la chaîne mais préférentiellement dans les zones amorphes du polymère. De même que dans le cas du PLA, la dégradation du PBS se fait plus rapidement dans la phase amorphe car les molécules d'eau peuvent y diffuser plus facilement que dans la phase cristalline <sup>61</sup>.

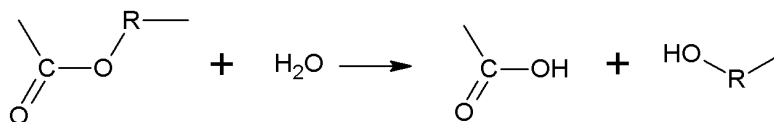


Figure I-16 : Mécanismes d'hydrolyses des polyesters

Lorsqu'un co-monomère est ajouté au PBS, ce dernier voit alors son taux de cristallinité diminuer, ce qui le rend alors plus sensible à l'hydrolyse sauf dans le cas où le co-monomère ajouté présente une hydrophobie importante <sup>62</sup>.

Même si les polyesters sont fortement dégradés par la présence d'eau, leur dégradation est largement accélérée par la présence de micro-organismes. Lors de la dégradation enzymatique du PBS en milieu liquide, le taux de cristallinité n'est pas le seul paramètre important, l'orientation des chaînes macromoléculaires de la phase amorphe a aussi un effet non négligeable. En effet, pour un taux  $X_c$  quasiment identique, il a été observé qu'un film de PBS se dégrade plus rapidement qu'une fibre <sup>63</sup>. En revanche, la dégradation enzymatique n'est pas influencée par la masse molaire du PBS, ce qui signifie que les lipases employées attaquent les chaînes polymères de façon aléatoire en commençant par celle situées en surface du matériau.

Dans les sols, plusieurs bactéries ont été identifiées et jouent un rôle dans la dégradation du PBS. En plus des bactéries, une souche naturelle de champignon (*Aspergillus fumigatus*) présente dans le sol, a montré un pouvoir dégradant sur des films de PBS <sup>64</sup>.

La dégradation du PBS et de ses copolymères en compost est plus rapide que dans le sol. La biodégradation du PBS dans un tel milieu est influencée par la masse  $M_w$  et la structure chimique du PBS mais aussi par la forme et la taille des échantillons étudiés. Plus l'échantillon aura une surface spécifique importante, plus la dégradation sera rapide. Les échantillons sous forme de poudre sont donc ceux qui se dégradent le plus rapidement, puis les films et enfin les granulés <sup>65</sup>. En revanche, après un certain temps dans le compost, la différence n'est plus apparente pour des échantillons sous forme de films et de poudre. Ceci est dû au fait que l'échantillon sous forme de films se fragmente rapidement en petits morceaux, ce qui augmente sa surface de contact avec les micro-organismes <sup>66</sup>.



#### 4. Le mélange PLA-PBS

Le PLA est un polymère avec des propriétés très intéressantes, néanmoins, il reste fragile, facilement thermo-dégradable et cristallise lentement. Pour pallier à ces lacunes, il est possible de l'associer à un autre polymère afin d'améliorer ces propriétés.

Le PLA et le PBS sont deux polyesters aliphatiques avec de bonnes propriétés de biodégradation. Le PBS présente des propriétés différentes du PLA, il a une grande flexibilité, une bonne résistance à l'impact, une bonne résistance thermique et chimique. Le PBS est ajouté au PLA pour améliorer les propriétés mécaniques de ce dernier et faciliter sa mise en œuvre. Il a été mis en évidence que l'ajout d'une quantité de PBS supérieure à 20% permet de diminuer la fragilité de PLA, néanmoins, plus la concentration de PBS augmente, plus le module d'Young diminue <sup>67</sup>.

Les deux polymères sont immiscibles. Les analyses thermiques ont montré deux températures de fusion correspondant aux températures des deux polymères lorsque le PBS est en quantité supérieure à 10% dans le mélange <sup>67</sup>. Le PLA agit comme un inhibiteur de cristallisation sur le PBS alors que le PBS entraîne la cristallisation du PLA <sup>68</sup>.

Un mélange à 50% de chacun des polymères présente une viscosité proche de celle du PBS seul, plus proche que ne l'est la viscosité de mélange contenant une quantité de PBS supérieure à 50% <sup>69</sup>. Les propriétés rhéologiques des mélanges montrent que la masse d'enchevêtrement du PLA est plus faible que celle du PBS <sup>70</sup>.

## F. Les hydroxydes doubles lamellaires

Les hydroxydes doubles lamellaires sont déjà très utilisés et suscitent un intérêt grandissant dans de nombreux domaines. Dans celui des polymères, leur structure lamellaire est mise à profit pour améliorer les propriétés thermiques, jouer le rôle de renfort mécanique ou de retardant au feu <sup>71,72</sup>. Les HDL font partie d'une famille de phases lamellaires hydroxylées et hydratées naturelles ou synthétiques dont la structure est isomorphe <sup>73</sup>.

### 1. Structure

L'hydrotalcite ( $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_6\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) est une forme naturelle d'hydroxyde double lamellaire. Elle reste le composé de référence pour les HDL mais plusieurs autres

composés similaires ont été rapportés comme la Pyroaurite, la Stichtite ou la Takovite.... Ces structures lamellaires sont appelés hydroxydes doubles lamellaires en référence aux deux cations métalliques présent dans le feuillet.

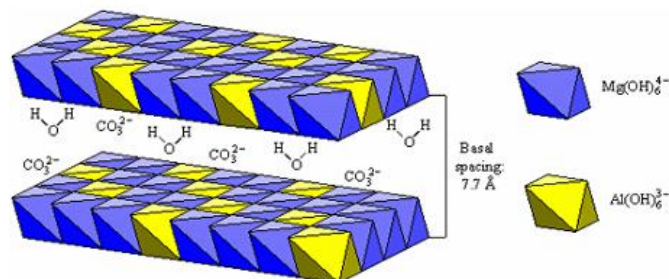


Figure I-17 : Structure de  $Mg_2Al(OH)_6(CO_3)$

L'hydrotalcite est constituée de feuillets cationiques d'aluminium et de magnésium entre lesquels des carbonates et de l'eau sont venus se loger <sup>74</sup>. La structure des HDL dérive de celle des hydroxydes simples  $M(OH)_2$  où le cation  $M^{II+}$  est au centre d'octaèdres d'hydroxydes. Les cations divalents sont partiellement remplacés par des cations de valence supérieure, le plus souvent trois. La charge apportée par cet échange est compensée par des anions situés dans l'espace interfoliaire. De nombreux métaux peuvent être utilisés pour former les feuillets :  $M^{II+}$  peut être Mg, Zn, Ni, Cu, Mn et  $M^{III+}$  peut être Al, Cr, Fe. Une grande diversité de molécules organiques ou inorganiques peut être insérée entre les feuillets <sup>75,76</sup>. Toutes les possibilités de combinaisons n'ont pas encore été explorées.

## 2. Synthèse

La synthèse d'HDL peut être réalisée suivant différentes techniques : la co-précipitation à pH constant <sup>77</sup>, l'échange d'anions <sup>78</sup>, la synthèse électrochimique <sup>79</sup>, par voie sol-gel <sup>80</sup>, la méthode urée <sup>81</sup>.

La méthode de préparation la plus commune est la synthèse par co-précipitation à pH constant. C'est une méthode par voie douce qui ne nécessite aucun apport de chaleur. Elle repose sur la réaction de précipitation de sels précurseurs de forme chlorure ou nitrate en présence d'espèces anioniques <sup>82</sup>. Elle a lieu en deux étapes : une phase de mélange des sels précurseurs et une phase de murissement pendant laquelle la taille des plaquettes va croître. Les ions carbonates montrent une grande affinité avec les couches d'hydroxyde, les HDL de cette forme sont facilement préparés par cette

méthode. L'intercalation d'autres molécules que les ions carbonates est possible, il faut alors rester sous atmosphère inerte <sup>83</sup>.

Les HDL sont des charges modulables de par leur composition mais aussi de par leur forme. En fonction du temps de synthèse, il est possible d'obtenir des charges de différentes tailles. Plus le temps de murissement sera long, plus les feuillets composant les HDL seront grands, ce qui confère à la charge un facteur de forme élevé.

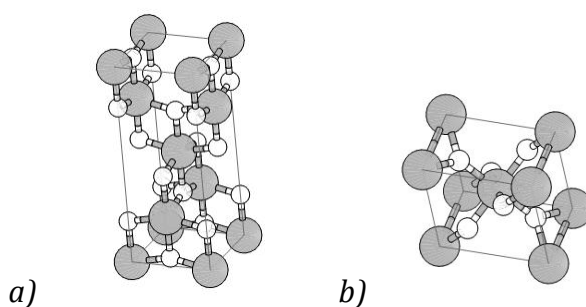
Dans certains cas, les molécules choisies ne sont pas compatibles avec les conditions de synthèse par co-précipitation. Une étape supplémentaire est alors nécessaire, elles sont intégrées dans la structure par substitution des anions déjà présents entre les feuillets, comme des ions carbonates par exemple. Cette substitution est possible par voie hydrothermale et nécessite de chauffer à haute température. Les possibilités d'échanges sont très vastes.

### 3. L'ajout de titane

#### a) L'oxyde de titane

L'oxyde de titane est une charge bien connue dans le secteur des polymères. Il existe sous forme amorphe ou cristalline. Trois formes cristallines se distinguent <sup>84</sup> :

- La forme anatase
- La forme brookite, la plus rare.
- La forme rutile, la plus répandue dans la nature.



*Figures I-18 : a) Structure de la phase anatase (maille conventionnelle) ; b) Structure de la phase rutile : grandes sphères Ti et petites sphères O.*

Comme le détaille le Tableau I-4, selon les phases cristallines, l'indice de réfraction du  $\text{TiO}_2$  varie mais reste élevé <sup>85,86</sup>. Ainsi, 96% de la lumière est réfléchi ce qui donne à l'œil humain une impression de couleur très blanche. Cette propriété optique et son grand pouvoir couvrant, font de lui un bon pigment, très utilisé dans

l'industrie des peintures. A cause de son indice de réfraction élevé et de ses propriétés d'absorption d'UV, il est aussi utilisé dans de nombreuses crèmes solaires <sup>87</sup>.

Phase	Rutile	Anatase	Brookite
Indice de réfraction	2,61 – 2,89	2,48 – 2,56	2,58 – 2,70
Band gap	3,02eV (411nm)	3,23eV (384nm)	3,14eV (395nm)

*Tableau I-4 : Indice de réfraction et valeur du gap énergétique des phases du dioxyde de titane <sup>88</sup>*

Le dioxyde de titane est aussi un semi-conducteur. L'énergie des gaps électromagnétiques est d'environ 3eV, ce qui peut être activé par l'énergie d'un rayonnement électromagnétique ultra-violet. Le processus de décomposition qui en résulte produit des radicaux et des espèces intermédiaires qui rentrent en jeu dans les mécanismes de photo-catalyse <sup>88</sup>. Ces propriétés photo-catalytiques permettent l'utilisation du TiO<sub>2</sub> dans le traitement des eaux usées, la décontamination <sup>89,90</sup>. Dans le cas où il est utilisé en tant que charge dans des polymères, la formation de radicaux lorsqu'il est soumis à un rayonnement UV va accélérer la photo-dégradation des polymères <sup>91</sup>.

#### **b) L'ajout de titane dans les HDL**

Grâce à la grande variété des cations tri- et bivalent, il est possible de moduler la composition des feuillets pour donner des propriétés différentes au matériau final. La substitution d'un cation trivalent par un cation tétravalent va soulever des questions quant à la structure des feuillets et leur stabilité à cause de la localisation des charges supplémentaires.

L'ion titane est tétravalent, sa petite taille fait de lui un candidat intéressant pour la substitution d'ions trivalents. Certaines études affirment que le titane s'incorpore dans la structure plaquettaire <sup>92,93</sup>. Cependant, il a été montré que malgré son faible diamètre, le cation Ti<sup>4+</sup> n'est pas réellement incorporé à la structure des feuillets <sup>94</sup>, il se trouve imprégné à la surface des HDL sous forme d'oxyde de titane.

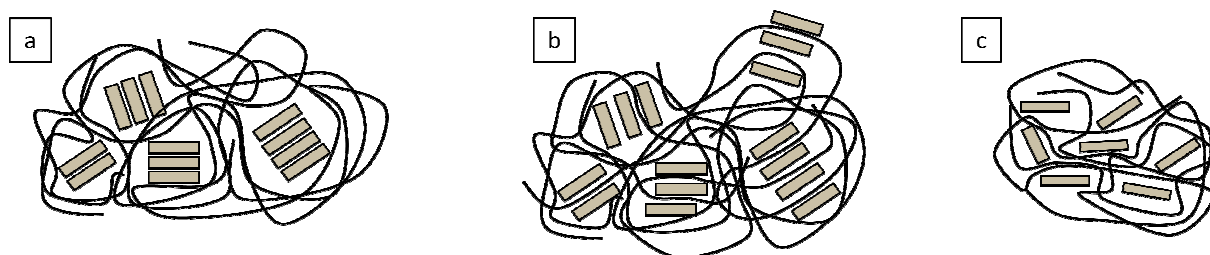
## **4. Polymère et HDL**

L'ajout de charges, de renforts et de stabilisants est une chose très courante dans la chimie des polymères. Pour faire varier ses propriétés thermiques ou mécaniques, le

polypropylène a déjà été associé à des charges très différentes : organiques ou inorganiques, de synthèse ou naturelles.

L'ajout d'argile, comme par exemple la montmorillonite, est très largement étudié dans la littérature <sup>95,96</sup>. Lorsque des charges lamellaires sont mélangées dans une matrice polymère, les propriétés des composites vont être liées à la dispersion des plaquettes. Les feuillets peuvent être sous différentes formes :

- Agrégats, si l'argile reste sous forme tactoïde, on parle de microcomposites
- Intercalés, lorsque des chaînes de polymère s'intercalent entre les feuillets
- Exfoliés, lorsque l'ensemble des feuillets est dispersé dans la matrice



*Figure I-19 : Dispersion des HDL dans une matrice polymère a) sous forme d'agrégats, b) intercalés, c) exfoliés.*

Les nanocomposites à base d'HDL sont très prometteurs, ils se retrouvent d'ailleurs dans de nombreux domaines d'applications comme l'automobile, l'aérospatial, les biotechnologies, l'électronique, l'énergie et la médecine. Parmi les propriétés améliorées par l'ajout d'HDL au polymère, on retiendra notamment l'amélioration des propriétés mécaniques, des propriétés anti-UV, des propriétés bactéricides et des propriétés ignifugeantes <sup>97,98</sup>. De nombreux exemples de mélanges de polymères variés avec les HDL sont recensés dans la littérature comme le poly(acide lactique) <sup>99</sup>, le polypropylène <sup>100</sup>, le polyuréthane <sup>101</sup>, le polystyrène <sup>102</sup>,...

Il ne suffit pas d'additionner un polymère et une charge performante pour obtenir un nanocomposite avec de bonnes propriétés, il faut aussi prendre en compte l'interface et la morphologie de l'ensemble. La taille des HDL peut varier de quelques nanomètres à quelques micromètres. L'interface entre la matrice polymère et une charge sous forme de nano-feuillets est différente de celle avec une charge de plus petites dimensions. La taille importante des feuillets est du même ordre de grandeur que les macromolécules de polymère, ce qui engendre des interactions plus importantes <sup>103</sup>. La structure du nanocomposite n'apportera pas les mêmes propriétés. Dans le cas de

nanocomposites exfoliés, les chaînes de polymère vont être en contact avec des surfaces de taille similaire à la leur, la délamination va alors permettre des interactions importantes. Dans le cas de nanocomposites intercalés, les chaînes sont situées entre deux feuillets, ce confinement dans l'espace interfoliaire va engendrer des propriétés spécifiques à ce type de structures.

En plus de la taille des feuillets par rapport aux molécules de polymère, le facteur de forme élevé des HDL en fait une charge intéressante pour l'augmentation des propriétés barrière de certains polymères. En effet, avec un facteur de forme élevé, il y a une augmentation de la tortuosité et une diminution du coefficient de diffusion. L'inconvénient majeur de ce type de charges est la diminution de la solubilité lorsque le taux de charges augmente. Pour des HDL au facteur de forme élevé, il est possible d'obtenir un même niveau d'imperméabilité avec une concentration moins importante qu'avec des charges au facteur de forme plus faible.

Les HDL de par leur structure en feuillets permettent la formation d'un réseau tridimensionnel à l'intérieur d'une matrice lorsqu'elles sont présentes à une certaine quantité, on parle alors de seuil de percolation <sup>104</sup>. Dans le cas de particules conductrices, ce seuil de concentration permet une nette amélioration des propriétés mécaniques et électriques.



## **Chapitre II : Partie Expérimentale**





## A. Caractérisation des polymères

### 1. Polarimétrie

Une molécule avec un carbone asymétrique possède deux énantiomères : un lévogyre et un dextrogyre. Chacune des différentes formes va dévier un rayonnement polarisé de manière opposée. Solubiliser ces molécules revient à faire une solution optiquement active. Lorsqu'un rayon de lumière linéairement polarisé traverse une substance dite optiquement active, il conserve sa polarisation mais son plan de polarisation subit une rotation d'angle  $\alpha$  autour de la direction de propagation. Le principe du polarimètre repose sur la mesure de cet angle caractéristique de la substance <sup>105</sup>.

La mesure de l'angle de rotation permet de déterminer la concentration d'une solution chirale grâce à la loi de Biot. Cette loi dit que l'angle de rotation est proportionnel à la longueur de cuve et à la concentration. La constante de proportionnalité est appelée pouvoir rotatoire de la substance. Elle est caractéristique d'une substance à une température et une longueur d'onde donnée. Dans le cas de l'isomère L du PLA à 25°C et pour une longueur d'onde de 589 nm, le pouvoir rotatoire spécifique <sup>106</sup> est  $([\alpha]_D^{25})_{PLLA} = -156^\circ \cdot \text{dm}^1 \cdot \text{g}^1 \cdot \text{cm}^3$ . On peut donc écrire la loi de Biot sous la forme :

$$\alpha = [\alpha]_T \cdot l \cdot c$$

Où :  $\alpha$  : angle de rotation observé en degrés.

$l$  : longueur de la cuve en dm.

$c$  : concentration de la solution en g/mL.

$[\alpha]_T$  : pouvoir rotatoire spécifique défini à une température T et mesuré pour une longueur d'onde donnée, exprimée en  $\text{g}^{-1} \cdot \text{mL} \cdot \text{dm}^{-1}$ .

La composition d'un PLA industriel peut être déterminée par polarimétrie <sup>107</sup>. Le pourcentage d'isomère D contenu dans du PLA peut être calculé à partir de l'équation suivante :

$$D\% = \frac{([\alpha]_D^{25})_{PLLA} - ([\alpha]_D^{25})_{PLA}}{2([\alpha]_D^{25})_{PLLA}} \times 100\%$$

Le polymère est solubilisé dans du chloroforme et l'angle de rotation  $([\alpha]_D^{25})_{PLA}$  est mesuré à 25°C à l'aide d'un polarimètre Jasco 1000. Dans les polarimètres, la source lumineuse la plus fréquemment employée est une lampe au sodium.

## 2. Rhéologie à l'état fondu

La rhéologie est une technique grâce à laquelle il est possible d'obtenir des caractéristiques très précises sur le comportement, la structure et la texture d'un matériau. Elle est utilisée pour connaître les propriétés d'écoulement et de déformation<sup>108,109</sup>. Très intéressante dans l'étude des matériaux viscoélastiques comme les polymères, cette méthode permet de découpler le caractère visqueux et le caractère élastique du matériau.

### a) Les mesures

Les mesures en rhéologie à l'état fondu sont réalisées avec un rhéomètre de type ARES/Rheometric Scientific. L'échantillon est soumis à une déformation périodique contrôlée et la contrainte induite est mesurée. L'acquisition des données est réalisée à l'aide du logiciel TA ORCHESTRATOR. Il est équipé de plateaux parallèles de 8 mm de diamètre. Le gap entre les plateaux est de l'ordre de 1 mm. La température est choisie légèrement supérieure à la température de fusion pour travailler à l'état fondu. Les échantillons à l'état fondu, placés dans l'entrefer des plateaux parallèles, subissent un écoulement oscillatoire rotationnel de cisaillement simple. Un balayage de fréquences allant de 0,1 à 100 rad/s a été réalisé.

D'un point de vue physique, le concept de viscoélasticité linéaire sous-entend que l'état du système observé ne dépend pas de la déformation, les effets d'orientation des chaînes macromoléculaires sont considérés comme négligeables et ne modifient pas les propriétés du milieu. Cela revient en fait à dire qu'on observe le comportement moléculaire du matériau en ne modifiant pas significativement la position des molécules par rapport à leur position d'équilibre. Les mesures doivent donc impérativement être effectuées dans ces conditions. La détermination du domaine linéaire s'effectue par l'observation de l'évolution des modules  $G'$  et  $G''$  lors d'une augmentation de la déformation (ou de la contrainte) dans les conditions de température, de géométrie et d'entrefer que l'on souhaite utiliser pour la mesure. Une diminution des modules dynamiques indique la limite de déformation (ou de contrainte) acceptable. Ce domaine

dépend de la fréquence et sa détermination devrait donc être menée à chaque fréquence de travail ; toutefois son étendue augmente lorsque la fréquence diminue ; aussi, un domaine déterminé à haute fréquence est valable à basse fréquence.

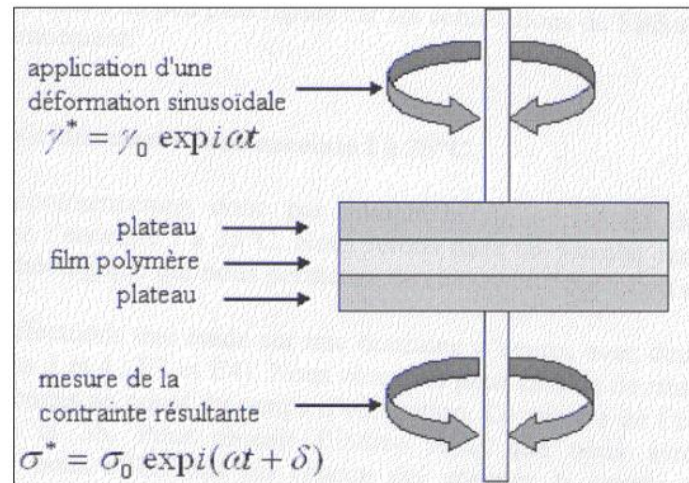


Figure II-1 : Schéma des plateaux du rhéomètre

### b) Rappels théoriques

La rhéologie permet l'étude de solides élastiques et de fluides newtoniens, mais aussi de systèmes complexes, qui présentent des caractéristiques visqueuses et des propriétés élastiques.

L'élasticité est la capacité d'un matériau à stocker de l'énergie de déformation, qui peut s'exprimer plus simplement par sa capacité à reprendre sa forme initiale après avoir été déformé. La loi de Hooke décrit le comportement d'un solide idéal purement élastique : la contrainte nécessaire à la déformation est instantanée et donc proportionnelle à cette déformation. Une fois la contrainte annulée, le corps reprend sa forme initiale et l'énergie de déformation est totalement restituée.

Loi de Hooke :  $\tau = G \gamma$

La viscosité est une mesure de la résistance d'un matériau à l'écoulement et reflète le taux de dissipation de l'énergie de déformation du matériau dans l'écoulement. Dans ce cas, ce n'est pas la loi de Hooke qui est appliquée mais la loi de Newton: la contrainte nécessaire à la déformation est proportionnelle à la vitesse de déformation. Après cessation de contrainte, la déformation est permanente et l'énergie de déformation a été dissipée.

Loi de Newton :  $\tau = \eta \dot{\gamma}$

Il existe différents tests pour décrire ce comportement viscoélastique : des essais statiques où la déformation ou la contrainte sont constantes, ou bien des essais dynamiques. En régime dynamique, le matériau est soumis à une déformation sinusoïdale  $\gamma^*(t)$ , d'amplitude  $\gamma_0$ . Si cette amplitude est suffisamment faible pour que la réponse soit linéaire, la contrainte résultante  $\sigma^*(t)$  est également sinusoïdale d'amplitude  $\sigma_0$  et de même pulsation que la déformation.

$$\gamma^*(t) = \gamma_0 \exp(i\omega t)$$

$$\sigma^* = \sigma_0 \exp(i(\omega t + \delta))$$

Pour un matériau viscoélastique, l'angle de perte  $\delta$  qui représente le déphasage entre  $\sigma$  et  $\gamma$  est compris entre 0 et  $\pi/2$  selon que le comportement de l'échantillon se rapproche plus ou moins d'un solide élastique ( $\delta \rightarrow 0$ ) ou d'un liquide ( $\delta \rightarrow \pi/2$ ).  $\sigma^*(\omega)$  et  $\gamma^*(\omega)$  sont utilisés pour connaître les propriétés d'écoulement et de déformation, notamment en déterminant le module complexe de cisaillement  $G^*(\omega)$  <sup>110</sup>.

$$G^*(\omega) = \frac{\gamma^*}{\sigma^*} = G'(\omega) + iG''(\omega)$$

La partie réelle  $G'(\omega)$  de ce module est appelée module élastique ou module de conservation et  $G'(\omega)$  représente la composante élastique du milieu proportionnelle à l'énergie emmagasinée dans le matériau. La partie imaginaire  $G''(\omega)$  est appelée module visqueux ou module de perte, c'est la composante visqueuse du milieu proportionnelle à l'énergie dissipée (énergie dispensée sous forme d'écoulement visqueux). On peut alors définir  $\tan\delta$  comme le facteur de perte :

$$\tan\delta = \frac{G''(\omega)}{G'(\omega)}$$

La détermination des modules  $G'$  et  $G''$  d'un milieu macromoléculaire en fonction de la fréquence de sollicitation permet de caractériser le comportement viscoélastique du milieu et renseigne sur sa structure moléculaire. Le module  $G^*$  dépend par exemple des mouvements des segments de chaîne, de la durée de vie des enchevêtrements et de la densité des zones de jonction. Ainsi, les propriétés rhéologiques sont très sensibles à toute évolution de la structure moléculaire du matériau. En particulier les grandeurs rhéologiques déterminées dans la zone terminale (viscoélasticité à l'état fondu) rendant compte de l'évolution physique (paramètre moléculaire) du matériau au cours de son vieillissement UV <sup>111</sup>.

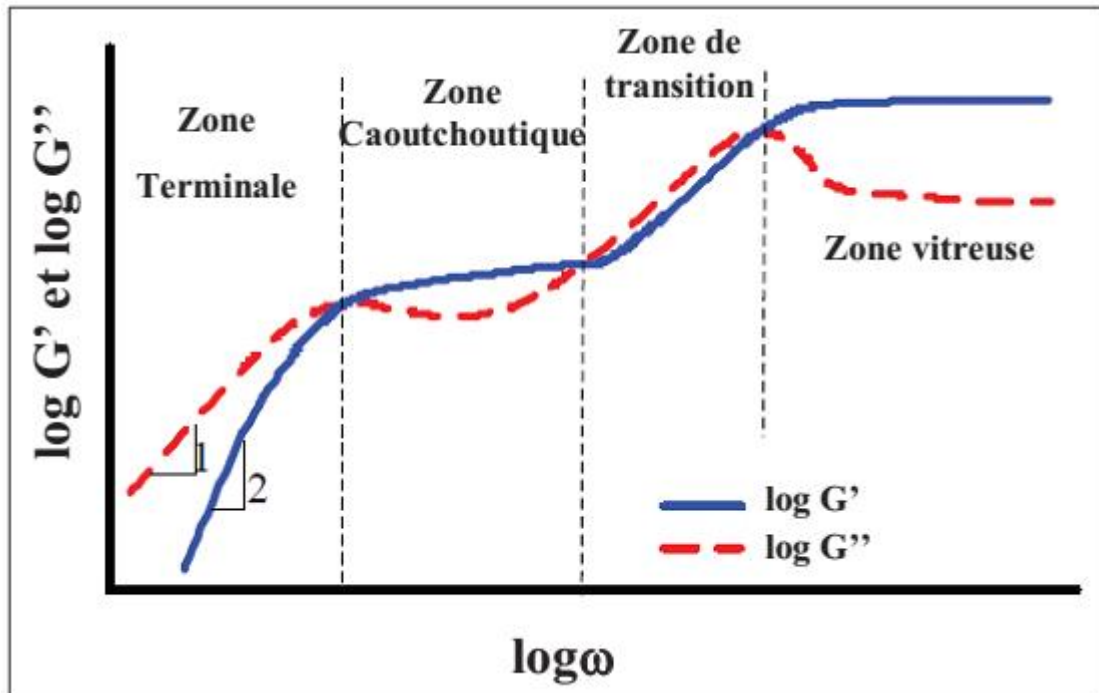


Figure II-2 : Modules  $G'$  et  $G''$  en fonction de la fréquence angulaire  $\omega$

La Figure II-2 montre la variation des composantes viscoélastiques du module complexe d'un matériau polymère  $G'$  et  $G''$  en fonction de la fréquence angulaire de sollicitation  $\omega$ . Quatre zones sont alors déterminées <sup>108</sup>:

- Zone terminale ou zone d'écoulement : à basse fréquence, la composante visqueuse  $G''$  l'emporte sur la composante élastique  $G'$  : le comportement du polymère est proche de celui d'un liquide.
- À plus haute fréquence, la situation s'inverse au-delà d'un point de croisement des modules, le polymère se comporte d'avantage comme un matériau élastique. Le module de conservation  $G'$  tend vers un plateau dont la valeur est celle du plateau caoutchoutique qui caractérise le degré d'enchevêtrements des chaînes.
- Zone de transition, les modules croissent à nouveau avec de petites variations à la fréquence.
- Zone vitreuse qui décrit le comportement du matériau à vitesse élevée, le milieu devient un solide élastique dont le mouvement moléculaire est très lent : le système semble quasi figé.

La viscosité dynamique complexe  $\eta^*$  est une mesure de la résistance générale du matériau à l'écoulement en fonction de la vitesse de cisaillement. Elle s'exprime suivant :

$$\eta^* = \frac{G^*(\omega)}{i\omega} = \eta'(\omega) - i \eta''(\omega)$$

D'où découlent les relations :

$$\eta' = \frac{G''(\omega)}{\omega}$$

$$\eta'' = \frac{G'(\omega)}{\omega}$$

Où :  $\eta'(\omega)$  est la partie réelle,

$\eta''(\omega)$  est la partie imaginaire de la viscosité dynamique complexe <sup>112,113</sup>.

### c) Les résultats

Les propriétés rhéologiques des polymères à l'état fondu sont en fait la traduction des mouvements des chaînes entières, intervenant au sein du matériau lors de la sollicitation. Étudier les propriétés viscoélastiques des polymères à l'état fondu permet donc d'obtenir des informations sur l'architecture des macromolécules : masse moléculaire, distribution des masses moléculaires et taux de branchements. De plus, la rhéologie dynamique à l'état fondu est un outil qui peut permettre de suivre une réaction chimique modifiant la longueur des chaînes macromoléculaires et donc d'envisager de mesurer les coupures de chaînes ou la réticulation qui peuvent intervenir au cours d'une dégradation photochimique ou d'une biodégradation.

#### - Représentation Cole-Cole

La représentation de  $\eta''(\omega)$  en fonction de  $\eta'(\omega)$  dans le plan complexe est la représentation Cole Cole. L'angle compris entre l'axe des abscisses et le rayon de l'arc de cercle passant par l'origine du repère vaut  $h\pi/2$  comme le représente la Figure II-3. Le paramètre  $h$  ainsi obtenu est l'image de la distribution des masses moléculaires moyennes. Plus celui-ci est grand, plus la distribution des masses est large.

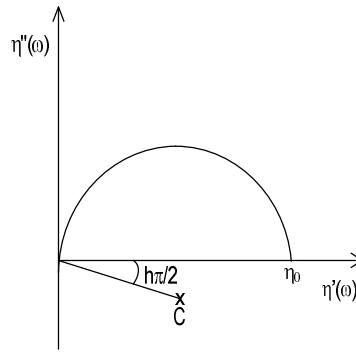


Figure II-3 : Représentation Cole Cole

La valeur limite de  $\eta'$  quand la pulsation  $\omega$  tend vers 0 est la viscosité à cisaillement nul aussi appelée la viscosité newtonienne  $\eta_0$  :

$$\eta_0 = |\eta^*|_{\omega \rightarrow 0} = |\eta'|_{\omega \rightarrow 0}$$

$\eta_0$  est liée à  $M_w$  selon une loi puissance <sup>114</sup>.

$$\eta_0 = K(M_w)^a$$

Où  $M_w$  est la masse molaire moyenne en masse,

$K$  et  $a$  sont des constantes.  $a$  vaut typiquement 3,4 pour les polymères de masses moléculaires élevées.

Ainsi, des variations de la viscosité Newtonienne permettront de mettre en avant des modifications de la longueur des chaînes macromoléculaires. Etant donné la puissance affectée à la masse, une petite variation de masse moléculaire moyenne engendrera une variation de viscosité de grande amplitude. Selon le diagramme Cole-Cole, le paramètre appelé  $h$  est un indicateur de la largeur de la distribution des masses moléculaires <sup>115</sup>. Il caractérise l'excentricité par rapport à l'axe des réels et peut être déterminé par l'angle entre l'axe des abscisses et le rayon de l'arc de cercle passant par l'origine ; cet angle vaut en fait  $h\pi/2$ . Le paramètre  $h$  intervient dans l'expression analytique de la viscosité dynamique:

$$\eta^*(\omega) = \frac{\eta_0}{1 + (i\omega\lambda_m)^{1-h}}$$

Où  $\lambda_m$  est le temps de relaxation moyen ; il correspond à l'inverse de la fréquence pour laquelle :  $\eta' = \frac{\eta_0}{2}$



### - Les courbes maîtresses

La courbe maîtresse est construite à une température de référence  $T_{ref}$  en faisant coïncider, par translation sur l'axe logarithmique des fréquences, les courbes obtenues aux différentes températures.

Il existe une équivalence entre le temps de sollicitation et la température pour un matériau viscoélastique. En effet, il est facile de concevoir que des mouvements moléculaires se produisant dans des temps finis à une température fixe seront favorisés à plus haute température par l'agitation thermique et que les échelles de temps auxquelles ils se produisent soient diminuées. En conséquence, il est possible de générer des « courbes maîtresses » qui permettent d'obtenir les caractéristiques viscoélastiques du polymère sur une gamme de temps (ou de fréquences) considérablement élargie par rapport aux possibilités de mesure des rhéomètres. Les paramètres rhéologiques mesurés pour plusieurs températures d'essai sont translatés par une translation horizontale d'un facteur  $\log a_T$ , vers ceux d'une température de référence afin d'obtenir une courbe unique. Ce facteur  $a_T$  est appelé facteur de translation thermique ; il dépend seulement de la température  $T$  et de la température de référence  $T_{ref}$ . Le module  $G'$  peut s'écrire :

$$G'(\omega, T_{ref}) = G' \left( \frac{\omega}{a_T}, T \right) \frac{\rho(T_{ref})T_{ref}}{\rho(T)T}$$

Où  $\rho$  est la masse volumique. Le terme multiplicatif du second membre tient compte de la variation du volume avec la température ; il est nommé facteur de translation vertical et noté  $b_T$  tel que :

$$b_T = \frac{\rho(T_{ref})T_{ref}}{\rho(T)T}$$

Les facteurs de translation obtenus sont les mêmes quelle que soit la quantité rhéologique considérée. Ceci est d'ailleurs une nécessité pour valider le principe de superposition temps – température <sup>116</sup>. Deux autres conditions sont nécessaires <sup>117</sup>:

- les tronçons de courbe translatés (suivant le temps ou la fréquence) doivent parfaitement se superposer à leurs extrémités
- la dépendance en température du facteur de translation  $a_T$  doit suivre les équations d'Arrhenius ou de WLF.

Le coefficient  $a_{T/T_0}$  est le facteur de décalage, il est obtenu expérimentalement en appliquant le principe de superposition temps-température. La dépendance en température de ce facteur suit une loi d'Arrhenius <sup>118</sup>:

$$a_{T/T_0} = \exp(E_a/RT)$$

Où : R est la constante des gaz parfait

T est la température

$E_a$  est l'énergie d'activation d'écoulement.

L'intérêt de connaître le facteur de décalage est de pouvoir calculer l'énergie d'activation d'écoulement qui caractérise la longueur des chaînes et des branchements du polymère<sup>119</sup>.

### **3. Spectroscopie infra-rouge**

L'absorption des échantillons dans le domaine infrarouge peut être analysée suivant différents modes, ici par spectroscopie IR en transmission. Les analyses en transmission ont l'avantage de permettre un suivi quantitatif car le support de l'échantillon nous permet d'analyser la même zone de l'échantillon <sup>120</sup>.

L'échantillon est positionné dans une chambre d'analyse purgée à l'air sec. Le spectre d'absorption IR est mesuré après transmission du faisceau incident à travers l'échantillon. Les spectres IR ont été enregistrés entre 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$  à l'aide d'un spectrophotomètre à transformée de Fourier Thermo Nicolet 6700 (résolution 4  $\text{cm}^{-1}$ , 32 scans). Les spectres sont traités avec le logiciel OMNIC.

### **4. Spectroscopie UV**

La spectrométrie UV-Visible est basée sur l'interaction entre la matière et un rayonnement électromagnétique dans le domaine spectral compris entre 180 nm et 1100 nm. Une mesure de l'absorption du faisceau incident par le composé analysé est effectuée pour chaque longueur d'onde.

Les spectres d'absorption UV-Visible ont été enregistrés entre 200 et 800 nm avec un spectrophotomètre Shimadzu UV 2101 PC équipé d'une sphère d'intégration.

## 5. Chromatographie d'exclusion stérique

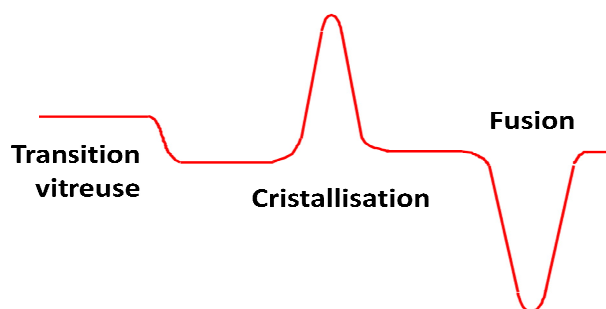
La chromatographie d'exclusion stérique (SEC Size Exclusion Chromatography) est aussi appelée chromatographie par perméation de gel (GPC Gel Perméation Chromatography). C'est une chromatographie en phase liquide qui permet de déterminer la masse molaire moyenne de polymères.

Les molécules dissoutes dans du tétrahydrofurane (THF) sont pompées dans des colonnes microporeuses qui vont séparer les molécules en fonction de leur volume hydrodynamique. Contrairement aux colonnes utilisées pour les autres méthodes de chromatographie, la séparation des différentes macromolécules ne se fait pas selon l'affinité chimique avec le support, mais en fonction de leur taille et du volume qu'elles occupent dans la solution.

Le chromatographe est équipé de deux colonnes PLgel MIXED-B 10  $\mu\text{m}$ . L'élution est réalisée avec du THF circulant à un débit de 1ml/min à une température de 25°C. L'appareil WATERS comporte deux détecteurs : un réfractomètre et un détecteur UV. L'étalonnage est réalisé en injectant une série d'échantillons de polymères de faible polydispersité et de masse molaire moyenne connue, dans le cas présent des échantillons de polystyrène. Les chromatogrammes sont traités avec le logiciel Millenium.

## 6. Analyses calorimétriques

La DSC (Differential Scanning Calorimetry) est une technique employée pour mesurer les transitions thermiques d'un polymère telles que sa température de transition vitreuse ( $T_g$ ), sa température de fusion ( $T_f$ ) ou de cristallisation ( $T_c$ ) ou encore une enthalpie de réaction ( $\Delta H_m$ ). Des informations sur la structure cristalline sont obtenues de ces valeurs : le taux de cristallinité, la morphologie des zones cristallines...



*Figure II-4 : Transition thermique d'un polymère*

Cette technique est basée sur la mesure de la différence de flux thermique nécessaire pour maintenir deux creusets à la même température : l'un contenant quelques milligrammes de l'échantillon et l'autre restant vide pour servir de référence. Lors d'un chauffage constant, il est alors possible de détecter les réactions endothermiques comme la fusion et exothermique comme la cristallisation. L'ensemble des phénomènes est décrit dans la Figure II-4.

Les analyses calorimétriques ont été effectuées sur un appareil Mettler Toledo DSC 30 équipé d'un système de refroidissement 'intracooler' permettant le refroidissement jusqu'à  $-70^{\circ}\text{C}$ . L'acquisition des données est réalisée avec le logiciel StarSoftware. L'ensemble des analyses est réalisé sous un flux continu d'azote pour éviter l'oxydation thermique du polymère à haute température. Les couvercles des creusets sont percés pour permettre le balayage constant de gaz à la surface de l'échantillon et éviter les surpressions causées par des dégagements éventuels de produits volatils.

Les creusets en aluminium de  $40\mu\text{L}$  sont placés dans un four afin de subir un programme en température en trois segments :

- Une première chauffe de  $25$  à  $180^{\circ}\text{C}$  à  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$
- Un refroidissement de  $180$  à  $25^{\circ}\text{C}$  à  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$
- Une deuxième chauffe de  $25$  à  $180^{\circ}\text{C}$  à  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$

Lors de la première chauffe, il est possible de déterminer la température de transition vitreuse ( $T_g$ ), la température et l'enthalpie de fusion ( $T_f$  et  $\Delta H_f$ ) et parfois la température et l'enthalpie de cristallisation froide ( $T_{cc}$  et  $\Delta H_{cc}$ ). En effet, certains polymères, lorsqu'ils sont refroidis très rapidement depuis l'état fondu, n'atteignent pas un taux de cristallinité optimal à température ambiante. Lors d'une élévation de

température, il se produit un phénomène de «recristallisation», ou cristallisation «froide».

Pendant le refroidissement, ce sont la température et l'enthalpie de cristallisation ( $T_c$  et  $\Delta H_c$ ) qui sont observées.

Durant la deuxième chauffe, on peut à nouveau visualiser nettement la transition vitreuse ( $T_g$ ) et la fusion ( $T_m$ ). Cependant, lors de l'analyse la cristallisation que subit l'échantillon lors du refroidissement peut être différente de celle subit par le matériau à l'origine et donc, la température de fusion de ce dernier segment peut être légèrement supérieure.

L'enthalpie de fusion ou de cristallisation est la quantité de chaleur nécessaire pour fondre ou cristalliser le matériau, elle est déterminée à partir de l'aire du pic concerné, normalisée à la masse de l'échantillon. Le degré de cristallinité  $\% \chi_c$  peut alors être calculé à partir des données mesurées en DSC grâce à l'équation suivante :

$$\chi_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\Delta H_m^0} \times 100\%$$

Où :  $\Delta H_m$  est l'enthalpie de fusion,

$\Delta H_{cc}$  est l'enthalpie de cristallisation froide,

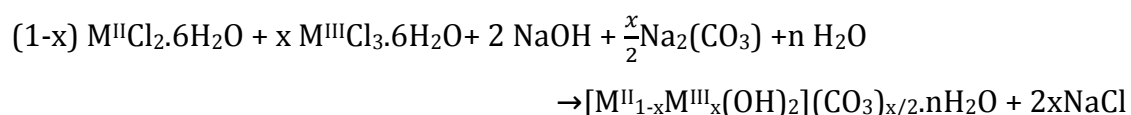
$\Delta H_m^0$  est l'énergie nécessaire à la fusion du PLA 100% cristallin (93 J/g)<sup>121</sup>.

## B. Caractérisation des hydroxydes doubles lamellaires

### 1. Synthèse des HDL

La co-précipitation à pH constant est très largement utilisée. Elle permet une bonne homogénéité chimique et ne nécessite pas de chauffer ou d'augmenter la pression.

Pour former les feuillettes cationiques des sels précurseurs sont utilisés : des chlorures ou des nitrates. Les sels solides sont dissous dans de l'eau déminéralisée pour être ajoutés progressivement. Le débit de la solution cationique est régulé tout au long de la synthèse pour que l'ajout dure le temps fixé. L'anion intercalé étant l'ion carbonate, il n'est pas nécessaire de travailler sous azote.



Le pH est maintenu constant par l'ajout simultané de soude, ce qui contrebalance l'acidité apportée par les sels. Le pH joue un rôle très important. Il est nécessaire de le contrôler tout au long de l'ajout des sels. La soude ne fait pas que réguler le pH, l'atome de sodium se recombine avec les anions chlorure pour former NaCl et ainsi limiter l'intercalation d'ions chlorures à la place des acides gras.

Après la phase d'ajout des cations, le milieu réactionnel peut-être laissé sous agitation, c'est une phase de murissement durant laquelle la taille des plaquettes va croître. La suspension de HDL est ensuite centrifugée et lavée à plusieurs reprises à l'eau distillée pour éliminer les autres produits de la réaction. Après avoir séché 24 heures, le solide obtenu peut alors être broyé au mortier pour être caractérisé et ajouté au polymère.

## **2. Diffraction des rayons X**

Des rayons-X sont envoyés sur un échantillon et un détecteur mesure l'intensité des rayons diffractés. Cette opération est effectuée sous différents angles afin d'obtenir un spectre complet. Les structures cristallines diffractent les rayons X et peuvent ainsi être caractérisées tandis que les structures amorphes ne sont pas identifiables puisqu'elles ne diffractent pas. Dans le cas présent, elle sera utilisée pour vérifier la bonne intercalation des chaînes organiques entre les feuillets.

Toutes les mesures ont été effectuées sur un diffractomètre de poudre SIEMENS D501 dans la configuration Bragg-Brentano en montage  $\theta$ - $\theta$ . Les diffractogrammes ont été réalisés dans un domaine angulaire en  $2\theta$  de  $2^\circ$  à  $70^\circ$  et une incrémentation angulaire de 0,08, le temps d'intégration par comptage est de 4 secondes.

## **3. Diffraction des rayons X en température**

Les diffractogrammes ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre X'Pert-pro (Panalytical) équipé d'une chambre en température Anton HTK 16. Cet appareil permet de réaliser des mesures in situ à différentes températures sous atmosphères contrôlée. Un flux d'air de 25mL balaye la chambre. L'échantillon est placé sur un ruban de platine qui va pouvoir être chauffé par effet Joule.

Afin d'observer les changements de formes cristallines des HDL et du dioxyde de titane, des diffractogrammes sont réalisés à des intervalles réguliers de 25 à 1200°C.

## **4. Analyse thermogravimétrique**

La thermogravimétrie (TGA) est une technique d'analyse qui consiste à suivre en continu la variation de la masse d'un échantillon en fonction de la température. La variation de la masse, donnée par le système de rééquilibrage, est enregistrée en fonction de la montée en température.

L'appareil utilisé est un TGA/SDTA851 METTLER TOLEDO. L'ATG se compose d'une enceinte étanche dans laquelle l'échantillon est placé sous atmosphère contrôlée, ici sous azote. Le but de cette analyse est d'observer la perte de masse lors de la dégradation et les réarrangements cristallochimiques à hautes températures, pour cela la gamme de températures choisies va de 25 à 1200°C.

## **C. Préparation des échantillons**

### **1. Malaxage**

Lors de l'extrusion, le polymère va être mélangé à des charges ou bien à un autre polymère à chaud. La matière est mélangée grâce à des vis sans fin qui vont exercer un fort cisaillement pour homogénéiser le mélange. Le mélangeur interne utilisé est de type microcompounder Haake minilab II Micro Compounder. Le système controrotatif est équipé de deux vis coniques interpénétrées. Le volume maximum contenu par l'extrudeuse est de 7cm<sup>3</sup>, ce qui nous limite à de petites quantités, il est nécessaire de réaliser plusieurs séries pour obtenir la quantité désirée.

Pendant toute l'opération d'introduction de la matière première dans l'extrudeuse via le fourreau, les vis sont au ralenti, leur vitesse de rotation est de seulement 50 rpm. Le cycle d'homogénéisation de 5 minutes commence lorsque toute la matière est introduite, la vitesse de rotation des vis est fixée à 100 rpm. En tournant, les vis vont jouer le rôle de pompe volumétrique et permettre de pousser la matière vers l'aval du fourreau. Un circuit fermé permet de ramener la matière en amont des vis pour qu'elle subisse une nouvelle fois l'étape de malaxage. A la fin de ce traitement, la matière polymère fondu initialement introduite est extraite de l'appareil par la filière.

## 2. Pressage à chaud

Pour obtenir des échantillons sous forme de films, le polymère obtenu après extrusion est pressé entre deux feuilles de polymère Téflon à l'aide d'une presse hydraulique manuelle. Les films de 130  $\mu\text{m}$  sont obtenus par pressage à 200 bars à 180°C pendant 1min30. Les pastilles de 700  $\mu\text{m}$  sont obtenues par pressage à 200 bars à 90°C pendant 2min.

## D. Dispositif de photo-vieillessement

Les échantillons sont soumis à un photo-vieillessement accéléré à 60°C dans une enceinte MPC (Atlas)<sup>122</sup>. Le dispositif est équipé de quatre lampes (Mazda type MA 400) à vapeur de mercure moyenne pression dont l'enveloppe en verre borosilicaté filtre les longueurs d'onde inférieures à 295 nm. Le dispositif irradie entre 295 et 400 nm avec une irradiance de 90W/m<sup>2</sup>. Le spectre de raies d'émission des lampes est représenté sur la Figure II-5 b.

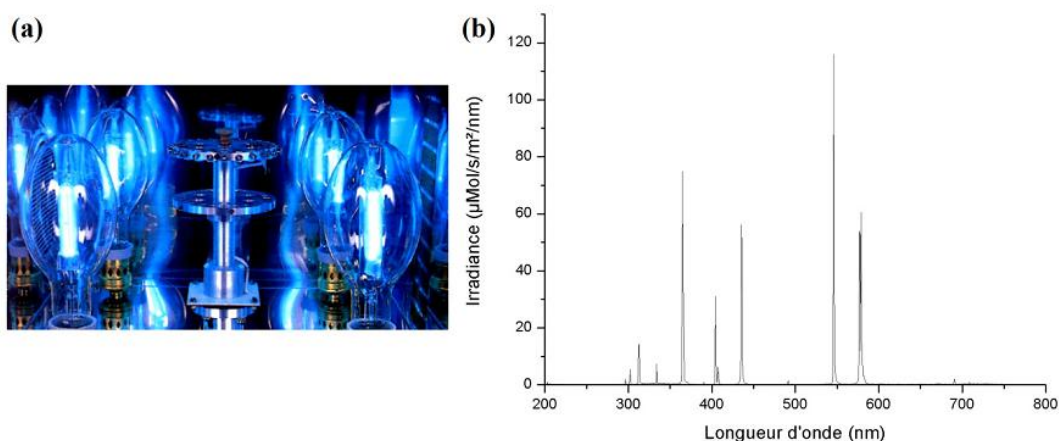


Figure II-5 : a) Dispositif d'irradiation d'une enceinte SEPAP 12/24, b) Spectre d'émission d'une lampe à vapeur de mercure

Les échantillons sont placés sur une tourelle circulaire qui tourne de façon uniforme. Une distance de 20 cm sépare les lampes et la surface des échantillons. La température des échantillons est contrôlée par une sonde en platine en contact avec un film de polyéthylène fixé sur la tourelle.



## E. Dispositif de biodégradation

### 1. Biodégradation en milieu aqueux

Les essais sont réalisés dans l'entreprise Biobasic environnement situé au biopôle de Saint-Beauzire. Ils suivent la norme internationale ISO 14852. Les mesures sont basées sur la méthode de Sturm qui consiste à observer l'augmentation de CO<sub>2</sub> dégagé par les micro-organismes durant la biodégradation <sup>123</sup>.

Ces micro-organismes proviennent d'un inoculum issu de boues activées prélevées à la station d'épuration des eaux usées de Riom (Puy-de-Dôme, France). Après une agitation de 48h à température ambiante et 2h de décantation des boues activées, le surnageant est prélevé pour servir d'inoculum. Il est ajouté à hauteur de 2% volumique au milieu minéral. Une identification des trois espèces majoritaires a été effectuée sur l'inoculum dans des conditions particulières de températures (20 °C) et de substrat. Les espèces retrouvées majoritaires sont : *Raoultellaterrigena*, *Pseudomonas caeni* et *Acidovoraxdefluvii*.

Durée de l'essai	180 jours
Température de l'essai	20°C
Nature du contenant	Flacons en verre
Volume d'essai	500 mL
Volume mort	655 mL
Inoculum	2 % v/ v de filtrat
Concentration en substrat	120 mg/L
Conditions de suivi	14 à 15 mesures/jour
Inoculum	Boues activées de la STEP de Riom (63) prélevé en mars 2013

*Tableau II-1: Conditions expérimentales de biodégradation en milieu aqueux*

Les essais respirométriques manométriques sont effectués avec le système de mesure Oxitop. Cet équipement permet de suivre quantitativement la baisse de pression de la phase gazeuse au sein d'un système clos (bouteilles fermées), maintenu à température constante (20 °C). Pour ces mesures, chaque échantillon est sous forme de poudre et a fait l'objet d'une analyse en deux réplicats.

Un essai témoin est réalisé avec de la cellulose filtre Whatman pour valider l'expérimentation. Ce matériau est choisi pour son caractère totalement biodégradable. Les résultats obtenus avec nos échantillons sont comparés à ceux de cette référence. La

dégradation de la cellulose doit avoir atteint 60% à la fin de l'essai pour que l'essai soit validé.

Durant la biodégradation aérobie, les micro-organismes consomment de l'oxygène et dégagent du dioxyde de carbone <sup>124</sup>. L'oxygène est consommé pendant la dégradation de matières organiques (ici le PLA) et le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) gazeux libéré est absorbé de l'espace gazeux par de la soude caustique (NaOH). Les bouteilles sont fermées avec un bouchon contenant un manomètre et leur contenu est agité en continu. La baisse de pression qui résulte de l'absorption du CO<sub>2</sub> est mesurée et elle est directement liée à la consommation en oxygène. Au sein du système clos, la détermination de la quantité d'oxygène consommé peut ainsi être déterminée avec précision à l'aide de la loi des gaz parfaits :

$$PV=nRT$$

Où : P : pression (Pa),

V : volume de gaz (m<sup>3</sup>),

n : nombre de moles (mol),

R : constante des gaz parfaits – 8,314 J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>,

T : température (K).

On en déduit alors le nombre de moles d'oxygène consommé Δn (exprimé en mmoles) pour une variation de pression ΔP donnée (exprimée en hPa) :

$$\Delta n = \frac{655 \cdot 10^{-6}}{8,314 \times 303,13} \times \Delta P = 2,60 \cdot 10^{-2} \times \Delta P$$

L'évaluation du taux de minéralisation des différents matériaux testés requiert la détermination de la quantité maximale d'oxygène consommé lors de la biodégradation totale de ces matériaux. Ainsi, la quantité d'oxygène nécessaire à la minéralisation de la totalité des matériaux testés est déduite de la quantité théorique nécessaire (ThO<sub>2</sub>) en appliquant un coefficient respiratoire (Q<sub>r</sub>) théorique de 0,7. Le calcul mis en œuvre s'appuie sur les recommandations de la Norme ISO 14852.

$$ThO_2 = \frac{X_C m_{Mat}}{M_C Q_r}$$

Où : X<sub>c</sub> : pourcentage de carbone dans le matériau (%),

m<sub>Mat</sub> : masse de matériau pesé (g),

Q<sub>r</sub> : coefficient respiratoire théorique,

M<sub>C</sub> : masse molaire du carbone (g.mol<sup>-1</sup>)

La détermination des taux de minéralisation pour le matériau test et le matériau témoin (cellulose) est réalisée selon la formule suivante :

$$Tm = \frac{n}{ThO_2} \times 100$$

Où :  $Tm$  : taux de minéralisation (%),

$n$  : nombre de moles d'oxygène consommé,

$ThO_2$  : quantité théorique d'oxygène consommé lors de la dégradation complète du matériau (moles).

Le taux de minéralisation normalisé par rapport à la cellulose est ensuite déterminé selon la formule suivante :

$$TmN = \frac{Tm_{Matériau}}{Tm_{Cellulose}} \times 100$$

Où :  $Tm_N$  : taux de minéralisation normalisé (%),

$Tm_{Matériau}$  : taux de minéralisation du matériau (%),

$Tm_{Cellulose}$  : taux de minéralisation de la cellulose (%).

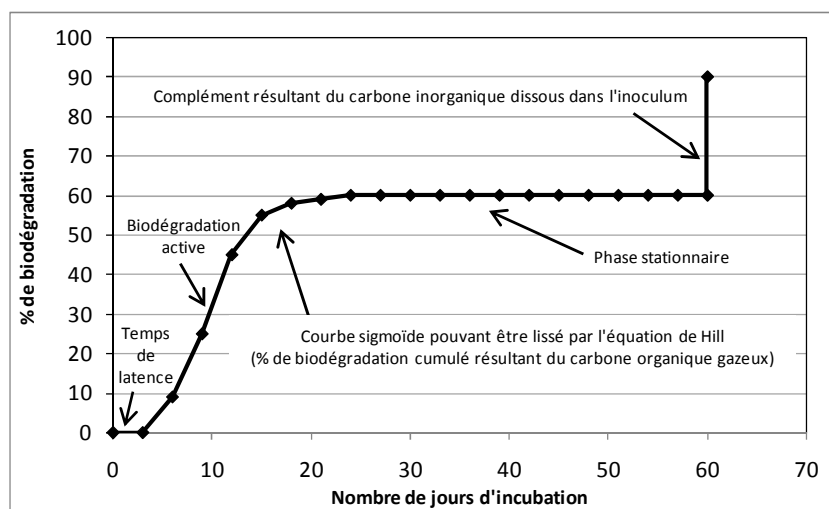


Figure II-6 : Exemple typique de courbe de biodégradation

Les différentes étapes de biodégradation peuvent être observées par l'étude de l'environnement gazeux. Le temps de latence correspond à l'attaque biochimique et aux phénomènes de dégradation physique qui entraînent une fragmentation des chaînes de polymère. Durant cette étape, aucun dégagement gazeux n'est observé en effet, les chaînes trop longues ne peuvent être assimilées et transformées en dioxyde de carbone par les micro-organismes. Une fois la bio-assimilation commencée, c'est la phase de biodégradation active, la production de  $CO_2$  augmente progressivement jusqu'à

atteindre un plateau. La totalité du CO<sub>2</sub> émis par les micro-organismes ne se retrouve pas dans le milieu gazeux, une partie reste dissoute dans le milieu dégradant.

## **2. Biodégradation en compost**

### **a) Pour le suivi des propriétés rhéologiques**

Un essai en conditions de compostage est effectué avec du compost «bois et déchets verts» provenant d'une station de compostage aérobie du Puy-de-Dôme (63). Ces essais sont réalisés dans l'entreprise Biobasic environnement situé au bio-pôle de Saint-Beauzire. Le test s'effectue dans des boîtes en polypropylène PP (type «Tupperware») à raison d'une par échantillon (série de 28 fragments). Une fois le compost et les échantillons introduits dans les boîtes, celles-ci sont placées dans une enceinte régulée à 50°C et à 65% d'humidité relative (HR).

Chaque échantillon est sous forme de fragments de 2cm sur 2cm qui sont placés à raison de 28 fragments par système d'essai. De même que lors des essais de biodégradation en milieu aqueux, un système d'essai témoin est réalisé avec de la cellulose filtre Whatman pour valider l'expérimentation.

Le suivi de la biodégradation des échantillons s'effectue par des observations visuelles et des analyses rhéologiques régulières. Des fragments sont prélevés à intervalle régulier afin de suivre les modifications de la structure du polymère au cours de sa biodégradation. La rhéologie à l'état fondu est utilisée pour observer l'évolution des propriétés visco-élastiques de la même façon que lors d'une étude de photo-oxydation <sup>125</sup>. Par ces méthodes, il est possible de suivre le comportement macroscopique et microscopique des échantillons au cours des essais.

Durée de l'essai	180 jours
Température de l'essai	50°C
Nature du contenant	Boîtes en polypropylène
Quantité d'innoculum	400 ml
Quantité de substrat	28 fragments de 2x2cm
Pourcentage d'humidité relative	65%
Conditions de suivi	Observations et mesures rhéologiques
Inoculum	Compost « déchets verts et bois » d'une station de compostage aérobie du Puy de Dôme (63)

*Tableau II-2: Conditions expérimentales de biodégradation en milieu aqueux*

Chaque essai est mélangé une fois par semaine et, si besoin, de l'eau est ajoutée.

### **b) Pour la mesure du taux de minéralisation**

Ces essais de dégradation sont réalisés à l'Université Tomas Bata de Zlin, en République Tchèque. Les essais de biodégradation sont réalisés à 58°C dans des flacons de 500 mL fermés hermétiquement par un septum. Trois éléments sont placés dans chaque flacon: le polymère (environ 50 mg), le compost (5 g sec) et de la perlite (5 g). Dans un souci de reproductibilité, trois essais avec un même polymère sont réalisés en parallèle.

Des analyses de la composition gazeuse sont réalisées pour suivre l'évolution de la biodégradation. Grâce au septum, des échantillons de gaz sont prélevés à intervalles réguliers et analysés par chromatographie en phase gazeuse avec un appareil GD Agilent7890. Il est alors possible de connaître la quantité d'oxygène consommé et la quantité de dioxyde de carbone produit. Le taux de minéralisation est déterminé à partir de la concentration de dioxyde de carbone, de la même façon que lors des mesures de biodégradation en milieu liquide. La production de dioxyde de carbone du compost seul est soustraite aux valeurs obtenues afin de ne tenir compte que du phénomène de biodégradation sans l'influence de la respiration du compost.

## **3. Dégradation par hydrolyse**

Les essais de dégradation par hydrolyse sont réalisés à l'Université Tomas Bata à Zlin, en République Tchèque. Les échantillons de polymères sont placés en suspension dans un tampon phosphate (0.1 mol/l, pH 7) additionné de solution limitant le

développement de micro-organismes ( $\text{NaN}_3$ , 2 % w/w). Pour une masse x grammes de polymère, 10x millilitres de tampon sont utilisés pour l'hydrolyse.

La réaction d'hydrolyse est suivie de deux manières différentes :

- par dosage du carbone organique total (COT) dissout dans la solution. Lors de l'hydrolyse de petites molécules se solubilisent dans l'eau, en observant l'augmentation de la concentration en carbone, c'est en fait l'évolution de la réaction d'hydrolyse qui est observée.
- une fois hydrolysée, la masse moléculaire et donc les propriétés rhéologiques du polymère évoluent. Grâce à la rhéologie à l'état fondu, il est possible de suivre l'évolution de l'hydrolyse du polymère.



**Chapitre III :**

**Etude de la biodégradation de l'acide  
polylactique**





De nouvelles préoccupations pour l'environnement et la santé incitent à la fabrication de polymères plus écologiques que les polymères traditionnels. L'utilisation de ressources renouvelables pour la synthèse de bio-polymères est très largement étudiée. L'acide poly-lactique est un bon exemple de polymère bio-sourcé <sup>15</sup> et il présente aussi la caractéristique d'être « compostable ».

La biodégradation de composés organiques est quantifiée par des mesures de désintégration et de minéralisation du matériau. C'est un phénomène multifactoriel ce qui le rend difficile à reproduire et à contrôler en laboratoire. Des différences peuvent être observées en fonction de la température, de la population bactérienne ou bien du taux d'humidité <sup>126</sup>.

Le but de ce travail est d'observer les paramètres qui jouent un rôle fondamental sur la biodégradation du PLA. L'impact de la microstructure, de l'épaisseur, du soleil et des radiations UV, les conditions d'exposition sont des paramètres étudiés. Pour cela, en plus des méthodes classiques utilisées pour mesurer et étudier la biodégradation, la viscoélasticité à l'état fondu est utilisée. La rhéologie et les mesures de viscoélasticité à l'état fondu permettent d'accéder rapidement aux différents paramètres liés à la structure moléculaire d'un polymère comme sa masse molaire moyenne en poids. Cela en fait une technique tout à fait adaptée pour notre étude. L'évolution des propriétés rhéologiques est alors suivie durant la biodégradation.

## **A. Caractérisation des PLA utilisés**

Il existe de nombreux PLA aux caractéristiques très différentes. Au cours de cette étude, les PLA utilisés sont :

- PLA4042D de chez Natureworks. C'est un PLA commercial. C'est un mélange des deux isomères, avec une présence majoritaire de l'isomère L.
- PLLA, de chez Naturplast contenant uniquement de l'isomère L.
- PDLA, de chez Naturplast contenant uniquement de l'isomère D.

## 1. Principales caractéristiques

Leurs différentes caractéristiques sont données dans le Tableau III-1. La masse molaire moyenne en poids  $M_w$ , la masse molaire en nombre  $M_n$  et la polydispersité ont été déterminées par GPC. Le pourcentage d'isomère D a été déterminé par polarimétrie.

PLA	4042D	D-PLA	L-PLA
%D	6,1%	100%	0%
$M_w(\text{g.mol}^{-1})$	208 900	148 700	137 700
$M_n(\text{g.mol}^{-1})$	114 600	86 800	79 400
Polydispersité	1,8	1,7	1,7
Cristallinité	4%	13%	10%
$T_g$	59°C	56°C	56°C
$T_c$	/	88°C	90°C
$T_f$	150°C	178°C	178°C

Tableau III-1 : Récapitulatifs des principales caractéristiques des PLA utilisé.

Les températures de fusion  $T_f$ , de cristallisation  $T_c$  et de transition vitreuse  $T_g$  ont été déterminées par DSC. Le PLA4042D ne présente pas de cristallisation lors du refroidissement.

## 2. Comportement rhéologique

Avant toute mesure de viscosité en fonction de la fréquence, il est nécessaire de déterminer la déformation maximale qui peut être appliquée tout en restant dans le domaine linéaire. Les parties réelle et imaginaire du module de viscosité complexe en fonction de la déformation sont déterminés pour une fréquence de 10 rad/s et représentés sur la Figure III-1.

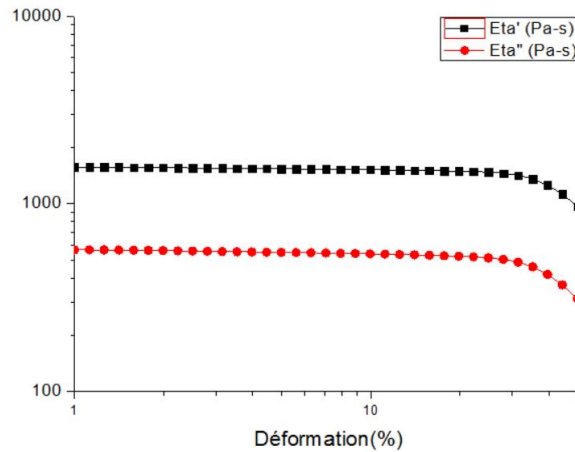


Figure III-1 : Partie réelle et partie imaginaire de la viscosité complexe du PLA 4042D en fonction de la déformation à 180°C

Les parties réelle et imaginaire de la viscosité complexe évoluent linéairement pour une déformation comprise entre 1% et 30%, c'est le domaine linéaire du PLA 4042D à 10 rad/s. Pour des déformations supérieures à 30%, une diminution des parties réelle et imaginaire de la viscosité complexe est observée, cela correspond à la limite de déformation acceptable <sup>127</sup>. Pour les balayages en fréquence entre 0,1 et 100 rad/s, une déformation de 10% est choisie afin de se situer dans le domaine linéaire tout en ayant un couple assez important pour être mesuré avec précision par le rhéomètre.

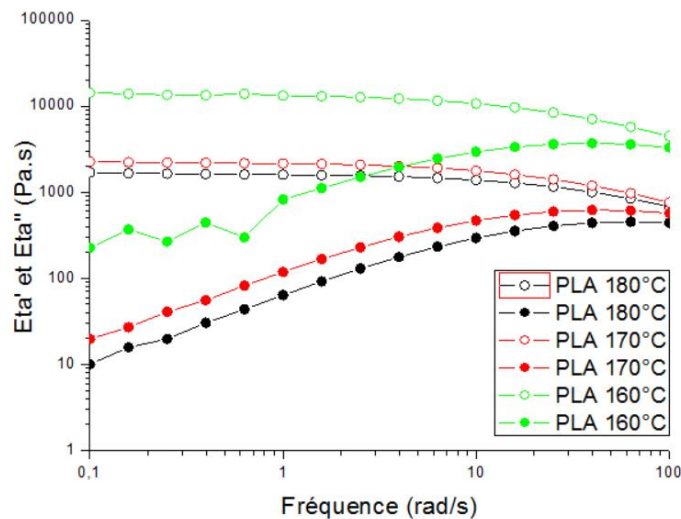


Figure III-2 : Partie réelle  $\eta'$  (o) et partie imaginaire  $\eta''$  (•) de la viscosité dynamique complexe du PLA4042D à différentes température : 160°C, 170°C, 180°C

Les courbes maitresses du PLA 4042D sont obtenues selon le principe de superposition temps/température. Pour cela, il est nécessaire de réaliser des balayages en fréquence à différentes températures supérieures à la température de fusion. La

Figure III-2 est la représentation des modules de viscosités à trois températures supérieures à la température de fusion : 160°C, 170°C et 180°C. La température de référence pour la construction des courbes maitresses est 180°C. Les courbes maîtresses de la Figure III-3 sont obtenues par translation sur l'axe logarithmique des fréquences, des courbes aux différentes températures.

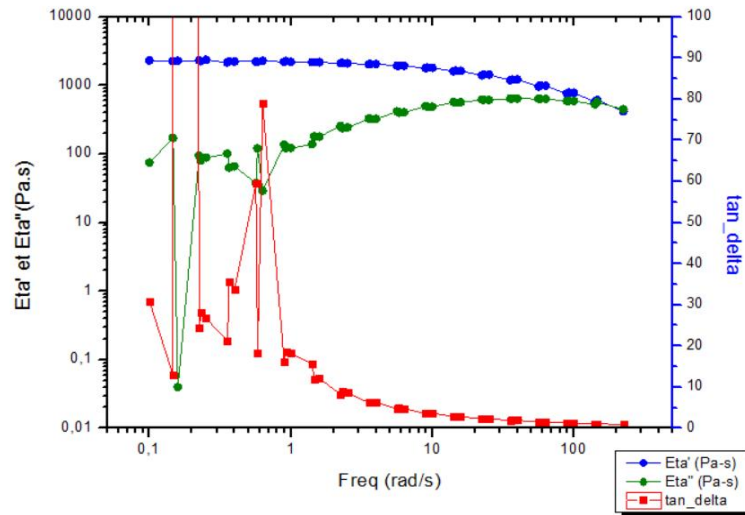


Figure III-3 : Courbes maîtresses du PLA 4042D. La température de référence est de 180°C.

La construction des courbes maitresses permet d'observer l'évolution des différents paramètres rhéologiques sur une gamme de fréquences plus étendue, notamment à basse fréquence.

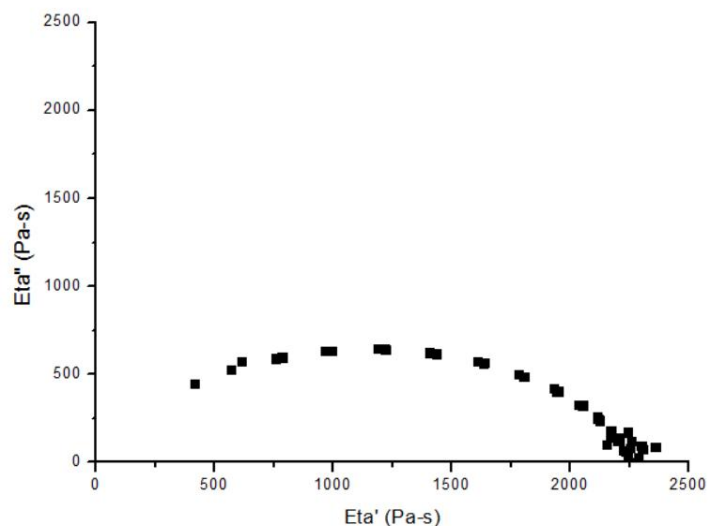
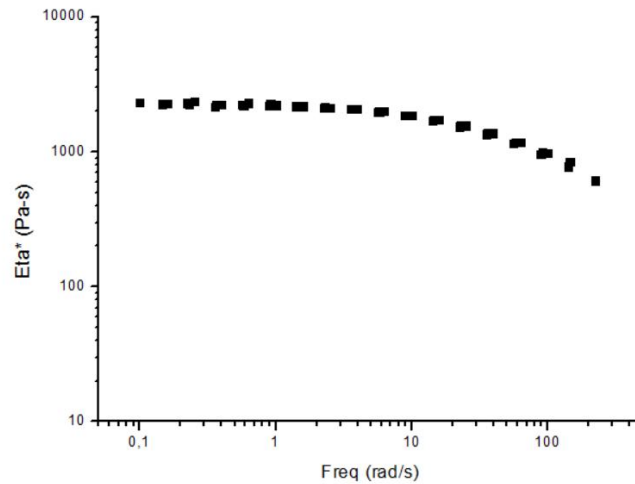


Figure III-4 : Courbe maitresse : représentation Cole-Cole. La température de référence est de 180°C.

La représentation Cole-Cole de la Figure III-4, montre une évolution en arc de cercle caractéristique d'une distribution monomodale de masses molaires. Le point d'intersection de la courbe avec l'axe des ordonnées est la viscosité Newtonienne, elle est directement liée à la masse molaire moyenne en poids  $M_w$  <sup>114</sup> :

$$\eta_0 = K(M_w)^a$$



*Figure III-5 : Courbe maitresse à la température de référence de 180°C: module de la viscosité complexe du PLA 4042D en fonction de la fréquence.*

Sur la Figure III-5, une diminution du module de la viscosité complexe est observée aux plus hautes fréquences. A basse fréquence, le milieu se comporte comme un fluide newtonien.

## B. Biodégradation du PLA4042D

Le PLA 4042D est étudié dans différentes conditions de dégradation biotique, en milieu liquide ou en compost. En plus des mesures respirométriques, l'évolution de la biodégradation est aussi suivie par l'étude du comportement viscoélastique du polymère. A intervalles réguliers, des échantillons sont prélevés et étudiés en rhéologie à l'état fondu pour suivre de façon continue la réduction de masse moléculaire au cours de ces essais.

## 1. Biodégradation en milieu liquide

Les essais de biodégradation en milieu liquide sont réalisés à 20°C. L'augmentation de la consommation d'oxygène est mesurée par respirométrie au moyen d'un Oxitop ce qui permet de calculer le taux de minéralisation.

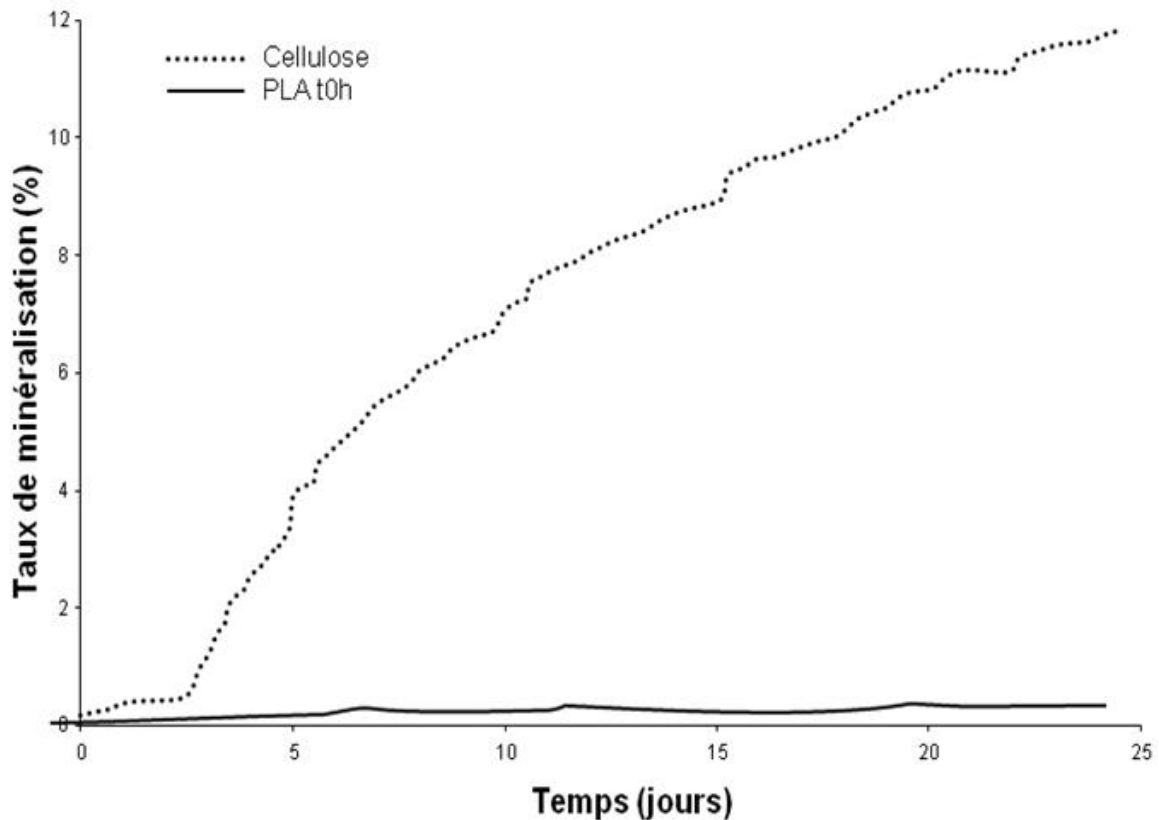


Figure III-6 : Minéralisation du PLA4042 en milieu liquide à 20°C

Sur la Figure III-6, le PLA présente un taux de minéralisation très faible, de moins de 4%. Les PLA de hauts poids moléculaires comme ceux utilisés, ne sont sensibles qu'à certaines enzymes spécifiques qui ne sont pas toujours présentes dans les composts ou les boues activées <sup>36</sup>. Néanmoins, la baisse de viscosité observée en rhéologie sur la Figure III-7 indique que les chaînes de polymère ont bien subi des coupures de chaînes. La faible émission de dioxyde de carbone indique que cette diminution de masse molaire n'est pas liée à l'assimilation du polymère par les micro-organismes, même s'il y a bien une modification de la structure du polymère.

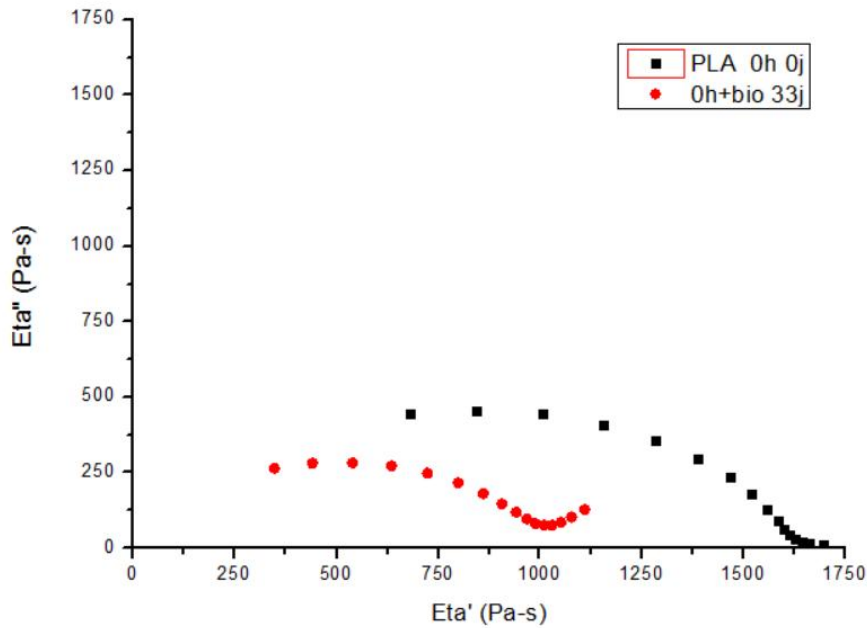


Figure III-7 : Diagrammes Cole-Cole à 180°C du PLA4042D avant et après 33 jours de biodégradation en milieu liquide

Ces mesures de biodégradation sont réalisées en milieu liquide. Le PLA est très sensible à la présence d'eau <sup>128</sup>. Les coupures de chaînes mesurées sont donc liées à l'hydrolyse du PLA dans ces conditions expérimentales.

## 2. Biodégradation en compost

Suite à la faible biodégradation du PLA en milieu liquide, le polymère est placé en compost à 58°C pour observer son comportement.

### a) Minéralisation

Sur la

Figure III-8, la biodégradation de deux matériaux est suivie : celle de films de PLA 4042D et celle de films de cellulose. La cellulose est utilisée pour vérifier la bonne activité microbienne du compost. Elle atteint un taux de minéralisation de 77% en 41 jours, soit un taux supérieur à 60%, ce qui valide l'essai réalisé.



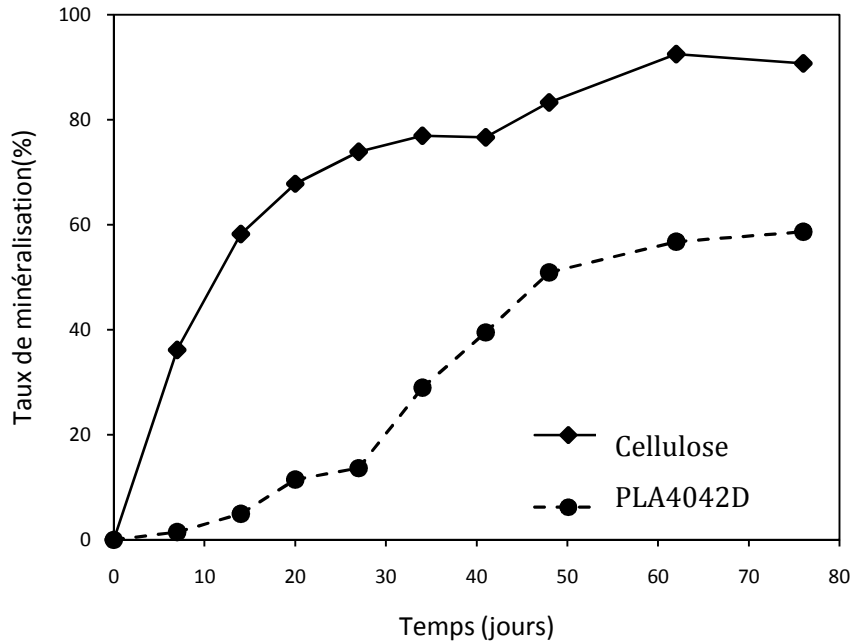


Figure III-8 : Minéralisation de films de cellulose et de PLA 4042D

Comme le montre la Figure III-8, le PLA atteint un taux de minéralisation de 59% en 78 jours. Il se produit un phénomène de bio-assimilation dans le compost qui n'était pas possible avec les boues activées. Cette différence peut être liée à différents paramètres : la différence de population de micro-organismes ou bien la température (20°C en milieu liquide et 58°C en compost).

Le premier mois, le taux de minéralisation atteint 18%. A 60 jours le taux de minéralisation est de 55%, soit une augmentation de 32% durant le deuxième mois en compost. Un temps de latence d'un mois est observé avant l'augmentation de la production de dioxyde de carbone qui est le signe d'une biodégradation active avant d'atteindre un plateau à environ 60% de minéralisation.

#### b) Rhéologie à l'état fondu

Durant la biodégradation en compost du PLA, la viscosité Newtonienne est divisée par un facteur 10. Un mécanisme de coupures de chaînes est à nouveau observable mais cette fois la diminution de la viscosité Newtonienne est beaucoup plus importante que dans le milieu liquide. Associées à l'augmentation du taux de minéralisation, les coupures de chaînes peuvent être imputées à l'action des bactéries, ce qui confirmerait le caractère « compostable » du PLA.

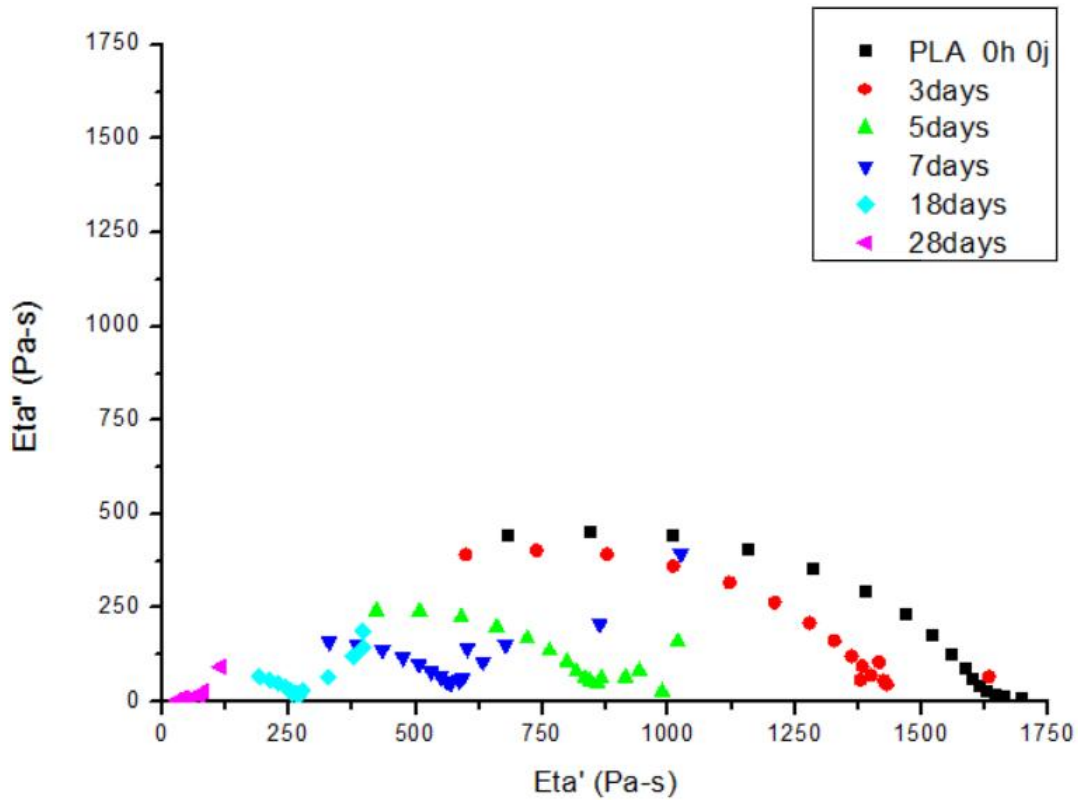


Figure III-9 : Représentation Cole Cole du PLA 4042D à 180°C après différents temps de séjour en compost

Dans le Tableau III-2, le facteur  $h$  est la viscosité newtonienne ont été déterminés à partir des représentations Cole Cole de la Figure III-9. L'angle compris entre l'axe des abscisses et le rayon de l'arc de cercle passant par l'origine du repère vaut  $\frac{h\pi}{2}$ . La viscosité newtonienne correspond au point d'intersection entre l'arc de cercle et l'axe des ordonnées. L'équation de l'arc de cercle de centre  $C(a,b)$  du Cole Cole et de rayon  $r^2$  est déterminée par une régression non linéaire avec le logiciel Prism. Grâce aux coordonnées  $a$  et  $b$  du centre de l'arc de cercle, le facteur  $h$  et la viscosité newtonienne peuvent être déterminée :

$$\eta_0 = 2a$$

$$h = \frac{2}{\pi} \times \arctan\left(\frac{a}{b}\right)$$

Le paramètre  $h$  est l'image de la distribution des masses moléculaires moyennes. Plus celui-ci est grand, plus la distribution des masses est large. Dans le cas présent, ce paramètre  $h$  ne varie pas pendant les neufs premiers jours de dégradation. Après 20 jours en compost, l'arc de cercle est difficilement visible ce qui ne permet pas de

déterminer l'équation de l'arc de cercle avec autant de précision que précédemment. Ces imprécisions sont l'explication à la variation du facteur  $h$  après un séjour en compost plus long.

Temps (jours)	$h$	$\eta_0(\text{Pa.s})$
0	0,64	2254
0,5	0,61	1456
2	0,62	1302
7	0,56	740
9	0,59	524
20	0,44	160

*Tableau III-2 : Facteur  $h$  et viscosité newtonienne déterminés à partir des représentations Cole Cole de la Figure III-9*

### c) Chromatographie par perméation de gel

Les coupures de chaînes impliquent une diminution de la masse molaire du polymère. Cette évolution peut être suivie grâce à différentes techniques.

La GPC est une méthode qui peut être envisagée, mais cela nécessite de solubiliser le polymère. Le PLA est soluble dans le chloroforme à température ambiante et dans le tétrahydrofurane à 40°C.

Comme vu précédemment, à partir des mesures de viscoélasticité, il est possible de déterminer la masse moléculaire moyenne en poids  $M_w$ . Dans la littérature, il a été montré que pour le PLA cette masse était reliée à la viscosité Newtonienne par la relation suivante <sup>129</sup> :

$$\log(\eta_0) = -14,26 + 3,4 \log(M_w)$$

Cette relation est valable dans une gamme de masse molaire en poids  $M_w$  comprise entre  $10^5$  et  $10^6$  g/mol. Dans le cas de cette étude, la masse molaire en poids du PLA est comprise dans cet intervalle seulement les premiers jours de dégradation en compost.

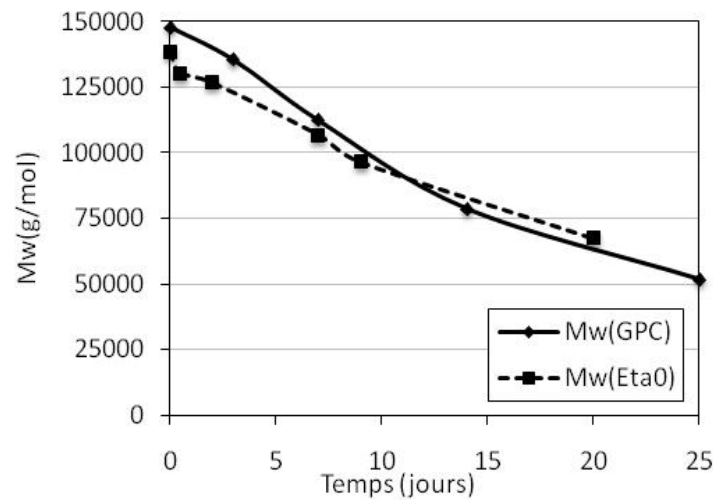


Figure III-10 : Evolution de la masse molaire  $M_w$  au cours de la biodégradation

Les masses molaires moyennes en poids obtenues à partir des deux techniques précédentes sont comparées sur la Figure III-10. La masse molaire moyenne en poids  $M_w$  calculée à partir de la viscosité Newtonienne est du même ordre de grandeur que celle mesurée par chromatographie, ce qui valide notre méthodologie utilisant la rhéologie pour suivre l'évolution de la structure du PLA pendant la biodégradation. Le passage en compost n'impacte pas les mesures effectuées en rhéologie et la température élevée (180°C) n'engendre pas de dégradation thermique durant la mesure.

La polydispersité déterminée est de 1,8 lors de la mesure par chromatographie, elle reste constante au cours de la dégradation. La dégradation est uniforme, l'ensemble des chaînes est touché par le phénomène dégradant comme cela a déjà été observé lors de l'étude du facteur  $h$  déterminé à partir des représentations Cole Cole.

### C. Effet de la microstructure sur la biodégradation de films de PLA

De nombreuses études dans le domaine biomédical traitent de la différence de biodégradation entre les deux stéréo-isomères du PLA. La question est de savoir si cette différence se retrouve dans le cas où la dégradation a lieu dans du compost et non dans le corps humain.

Les deux PLA sont choisis avec des caractéristiques proches : même taux de cristallinité, même masse molaire, même température de fusion.


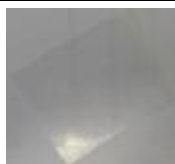
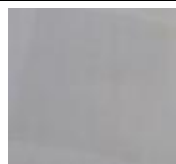








Temps (jours)	Cellulose	PLLA	PDLA
0			
13			
40			
50	Absence de fragments de cellulose		

Tableau III-3: Evolution visuelle de l'aspect des films de cellulose, de PLLA et de PDLA

Comme le montrent les photos du Tableau III-3, une fragmentation des films a lieu au cours du séjour en compost, mais l'observation visuelle ne permet pas d'observer de différences entre le L-PLA et le D-PLA. La méthodologie mise au point précédemment va à nouveau être mise en place.

## 1. Rhéologie, minéralisation et hydrolyse

Le mécanisme de biodégradation des isomères purs est le même que pour le PLA4042D : d'abord une étape d'hydrolyse, puis la bio-assimilation. Il est donc normal d'observer sur les Figure III-11 a) et b) une diminution de la viscosité Newtonienne signifiant des coupures de chaînes. La figure a) est une représentation de l'évolution de la viscosité newtonienne au cours du temps. La figure b) est la représentation de la viscosité newtonienne normalisée ce qui permet de suivre la vitesse de dégradation.

Comme nous l'avons vu précédemment, la viscosité newtonienne est directement liée à la masse molaire moyenne en poids. Dès le début de l'essai, celle du D-PLA est légèrement supérieure à celle du L-PLA. Lors de la dégradation du D-PLA, une diminution de 39% de la viscosité newtonienne est observée après 28 jours en compost. Pour le L-PLA, la diminution est de 37%. Les deux isomères se dégradent à une vitesse similaire, les courbes des Figure III-11 a) et b) suivent la même pente.

Comparés avec le comportement du PLA 4042D, les trois PLA tendent vers une même viscosité newtonienne qui correspond une masse molaire moyenne en poids proche de 40 000 g/mol. Cette masse est atteinte pour les trois PLA peu importe leur pourcentage d'isomère D. La Figure III-11 b) met en avant la rapide diminution de viscosité newtonienne du PLA 4042D après 15 jours en compost, alors que la viscosité diminue à la même vitesse que les deux isomères purs pendant les premiers jours.

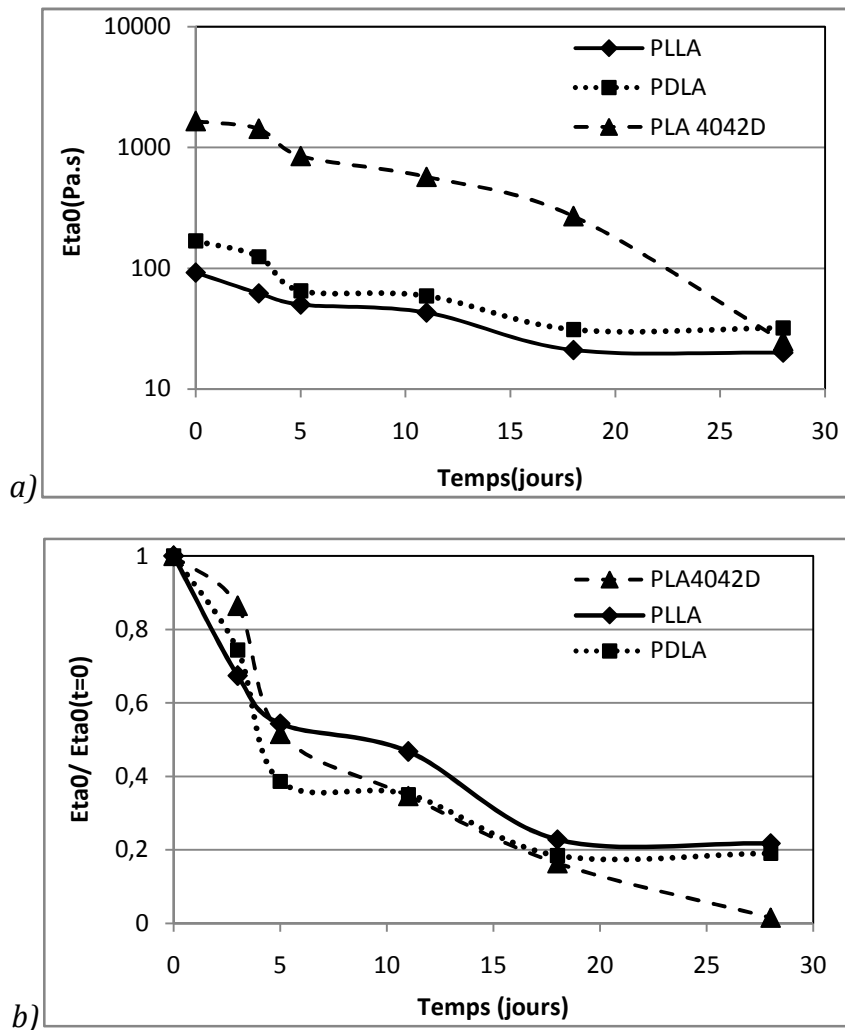


Figure III-11 : Différentes représentation de la viscosité de films de PLA4042D, de L-PLA et de D-PLA pendant la biodégradation en compost : a) évolution de la viscosité newtonienne en fonction du temps, b) évolution du rapport de la viscosité newtonienne sur la viscosité newtonienne avant dégradation

Les résultats observés lors des mesures respirométriques et lors du suivi de l'hydrolyse concordent avec les remarques précédentes.

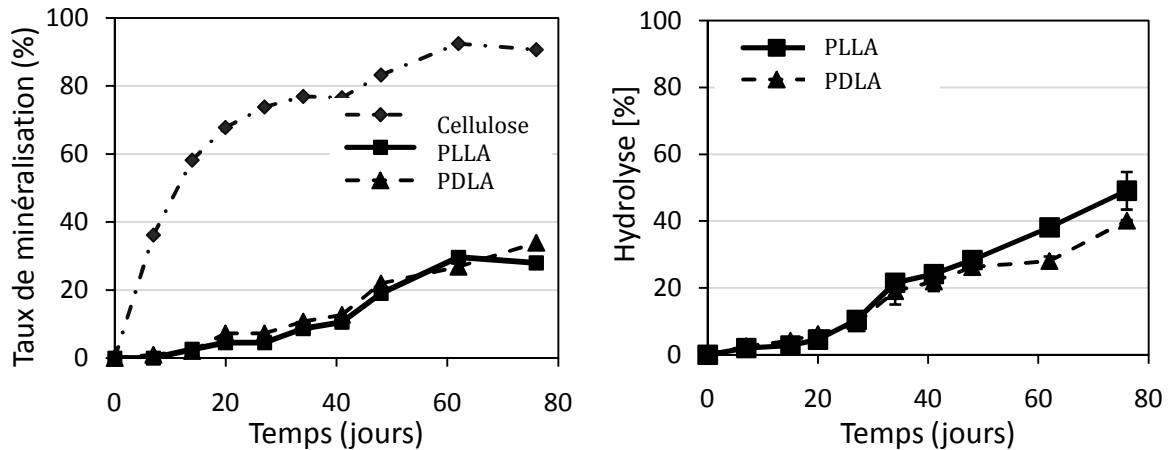


Figure III-12 : a/ Minéralisation de films de cellulose, de L-PLA et de D-PLA, b/ Hydrolyse à 58°C de films de L-PLA et de D-PLA.

Le L-PLA atteint un niveau de minéralisation de 27% et un taux d'hydrolyse de 42% à la fin des 78 jours en compost. Le D-PLA, quant à lui atteint un niveau de minéralisation de 33% et un taux d'hydrolyse de 47%. Il n'y a que très peu de différence entre les deux types d'isomères et ces écarts sont compris dans la barre d'erreur.

## 2. Spectroscopie IR

La Figure III-13 montre les spectres infrarouges entre 4000 et 400  $\text{cm}^{-1}$  du PLA4042D après différents temps de séjour en compost. Les irrégularités de surface et les particules apportées par le séjour en compost entraînent des modifications de la ligne de base, ce qui rend l'observation de nouvelles bandes d'absorption plus délicate. L'apparition de bandes d'absorption à 3560 et 1625  $\text{cm}^{-1}$  marque la formation d'acide lactique et de doubles liaisons C=C due à l'hydrolyse <sup>33</sup>. Le PDLA et le PLLA suivent la même évolution.

D'autres modifications du spectre infrarouge sont situées dans la région entre 1000 et 600  $\text{cm}^{-1}$ . À ces faibles nombres d'ondes, l'apparition de bandes d'absorption correspond à des vibrations de déformation. Elles sont associées à des bandes de vibrations à de plus hauts nombres d'ondes. Ici, les bandes ne sont pas exclusivement liées à l'évolution de la structure carbonée du matériau mais aussi à l'organisation cristalline du PLA. Trois différentes formes de PLA ont déjà été dénombrées : la forme  $\alpha$ , la forme  $\beta$  et la forme  $\gamma$ . La forme  $\beta$  est caractérisée par une bande à 908  $\text{cm}^{-1}$ .

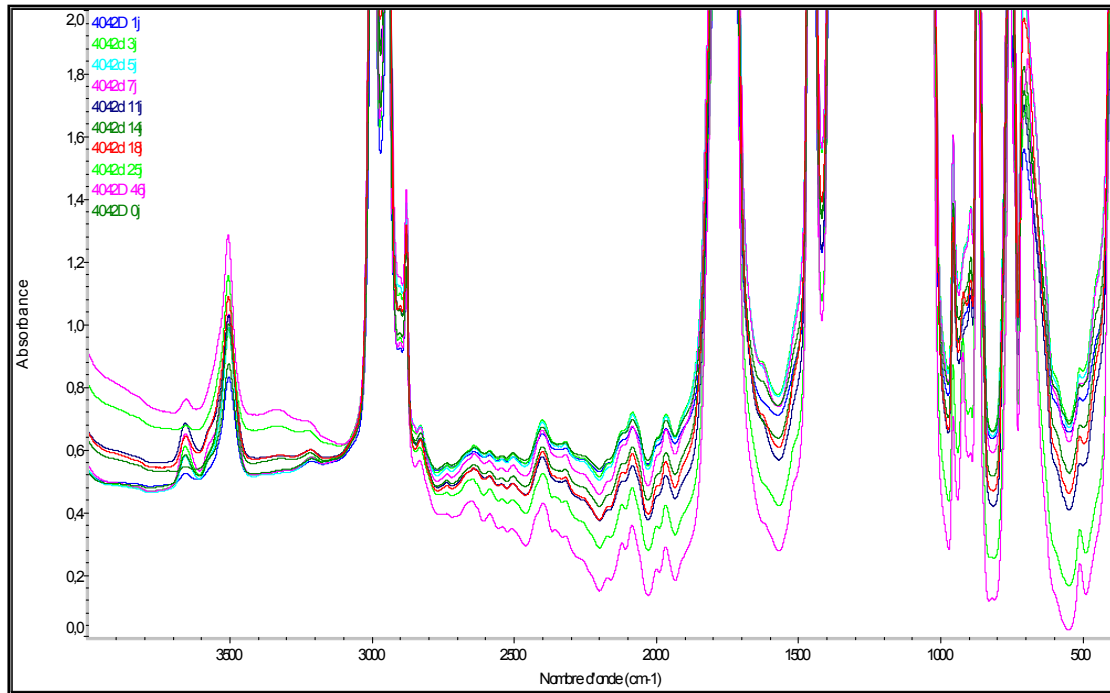


Figure III-13 : Spectres infrarouge d'un film de PLA4042D à différents temps de séjour en compost (de 0 à 46 jours) dans l'intervalle de 4000 à 400  $\text{cm}^{-1}$

La Figure III-14 est un agrandissement de la zone entre 1000 et 600  $\text{cm}^{-1}$  des spectres infrarouges des films des différents PLA avant biodégradation et après 28 jours en compost. L'absence de bandes d'absorption à 908  $\text{cm}^{-1}$  suggère que les films ne contiennent pas de zone cristalline de la forme  $\beta$ . Les bandes à 921, 739 et 697  $\text{cm}^{-1}$  sont attribuées à la phase cristalline et les bandes à 956, 895, 757 et 710  $\text{cm}^{-1}$  sont attribuées à la phase amorphe <sup>130</sup>. Les bandes à 921 et 956  $\text{cm}^{-1}$  sont choisies pour observer les changements cristallographiques <sup>131</sup>. Le rapport entre ces deux bandes spécifiques est utilisé pour suivre la cinétique de cristallisation pendant la biodégradation.

L'absorbance de la phase cristalline s'intensifie au détriment de celle de la phase amorphe. Sur la Figure III-15, le L-PLA a une phase cristalline plus importante que le D-PLA suggérant que l'isomère L du PLA induit une plus grande cristallisation que l'isomère D. Le taux de cristallisation n'évolue pas de façon constante pour tous les PLA.



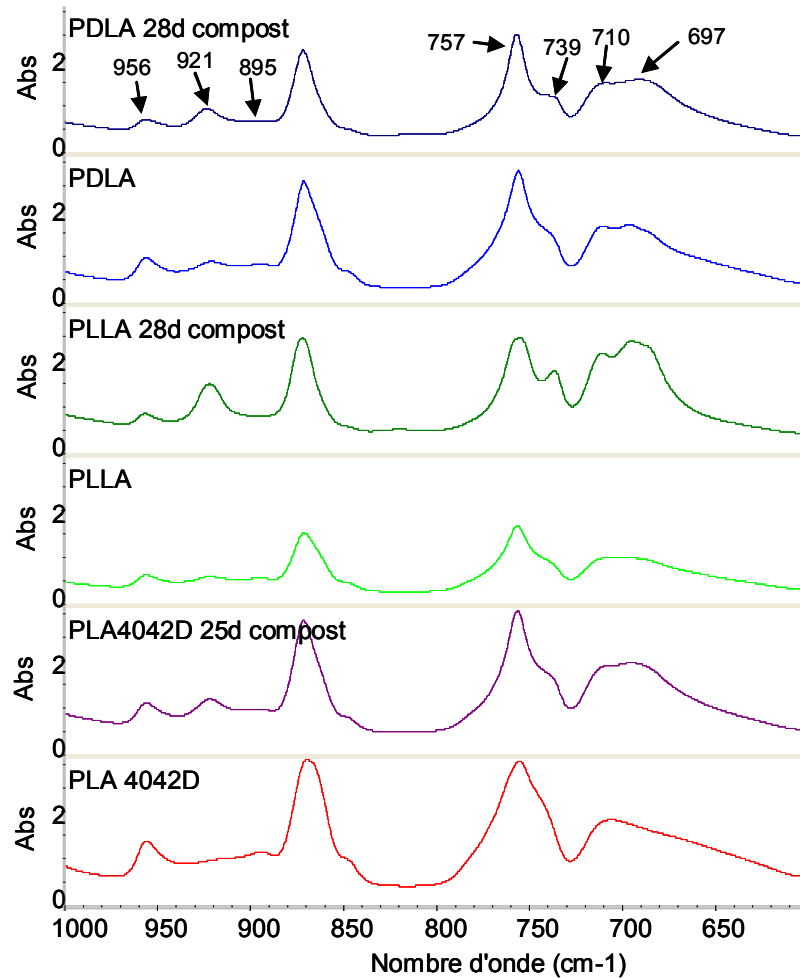


Figure III-14 : Spectres infrarouge de films de PLA4042D, de PLLA et de PDLA à 0 et 25 jours de biodégradation, dans l'intervalle de 1000 à 600  $\text{cm}^{-1}$

Dans le cas du L-PLA, la cristallinité augmente rapidement dans le premier temps, puis après 10 jours, cette évolution ralentit. Ce phénomène peut être expliqué par le fait que la biodégradation a lieu en deux étapes, la première étant l'hydrolyse qui est bien connue pour engendrer une augmentation de la cristallinité du PLA. Le ralentissement est lié à l'apparition de la phase cristalline dans laquelle les molécules d'eau pénètrent plus difficilement, ce qui ralentit la réaction d'hydrolyse et donc de biodégradation <sup>132</sup>.

La même évolution est observée dans le cas du D-PLA, mais une phase d'induction est nécessaire avant de voir apparaître les premiers signes de cristallisation, de même pour le PLA4042D. La masse molaire  $M_w$  plus élevée du PLA 4042D retarde l'apparition de cristaux, en effet les chaînes de polymères plus longues ne sont pas favorables à la perméation de l'eau, un temps plus long sera nécessaire pour que l'hydrolyse débute.

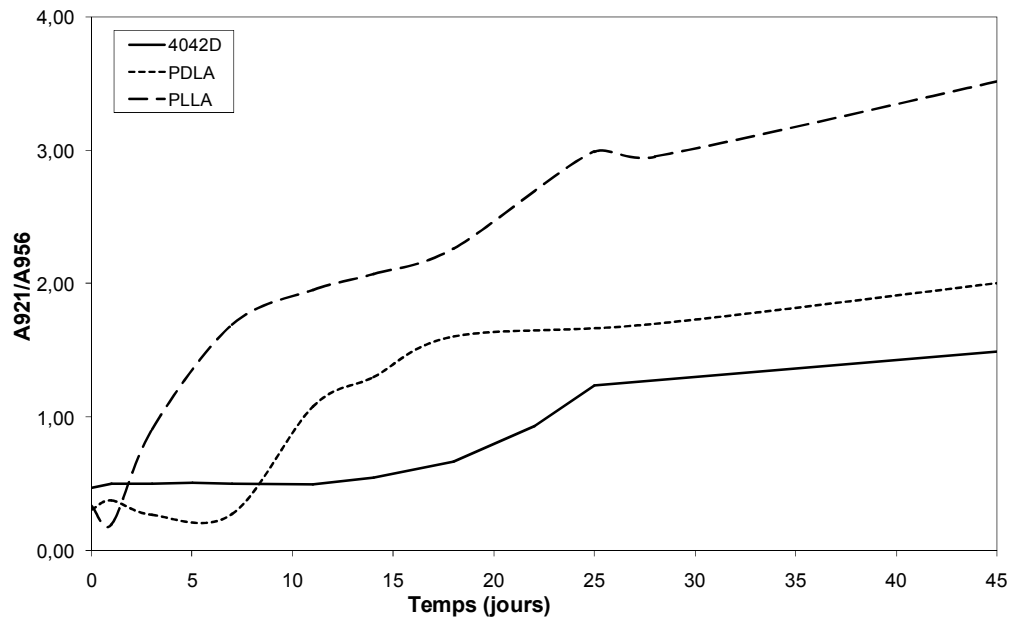


Figure III-15 : Evolution du rapport de l'absorbance à  $921\text{ cm}^{-1}$  sur l'absorbance à  $956\text{ cm}^{-1}$  ( $A_{921}/A_{956}$ ) pendant la biodégradation (de 0 à 45 jours)

Le taux de cristallinité continue d'augmenter après que le polymère ait atteint la masse limite permettant l'assimilation (18 jours pour le L-PLA and le D-PLA, 28 jours pour le PLA4042D). La cristallisation n'est pas ralentie par les coupures de chaînes. La diminution de la masse molaire moyenne en poids est aussi mise en évidence à partir des propriétés rhéologiques.

### 3. Analyses calorimétriques

Le Tableau III-4 résume les propriétés thermiques des différents PLA au cours du premier mois de biodégradation en compost. Le taux de cristallinité suit la même évolution que celle observée en spectroscopie infrarouge. Ce changement de structure cristalline peut être la cause d'un ralentissement de la biodégradation des deux isomères purs par rapport au PLA4042D. En effet, les chaînes moins mobiles dans les zones cristallines ne permettent pas une bonne perméation de l'eau, ralentissant ainsi la migration de micro-organismes.

La température de transition vitreuse semble augmenter légèrement. Cependant en observant les courbes, le phénomène de transition vitreuse s'étale et est moins bien défini, il devient difficile de déterminer avec exactitude la température. La  $T_g$  caractérise la phase amorphe, la diminution de ces zones suite à l'augmentation de la cristallinité rend l'identification de la zone de  $T_g$  plus difficile.

	PLLA					PDLA					PLA4042D				
Temps	T <sub>g</sub>	T <sub>f</sub>	T <sub>c</sub>	T <sub>cc</sub>	% $\chi_c$	T <sub>g</sub>	T <sub>f</sub>	T <sub>c</sub>	T <sub>cc</sub>	% $\chi_c$	T <sub>g</sub>	T <sub>f</sub>	T <sub>c</sub>	T <sub>cc</sub>	% $\chi_c$
0 jour	59	180	100	115	10	59	178	108	87	13	59	150	/	/	4
11 jours	56	172	104	99	36	59	173	106	/	30	58	150	/	119	25
28 jours	57	170	105	/	39	59	172	107	94	34	58	150	/	97	32

*Tableau III-4 : Propriétés thermiques des films de L-PLA, de D-PLA et de PLA4042D au cours de la biodégradation en compost (de 0 à 28 jours).*

Durant les premiers jours en compost, la température de fusion diminue de quelques degrés dans le cas du L-PLA et du D-PLA alors qu'elle reste constante pour le PLA4042D. Le PLA4042D présente d'autres particularités, en effet, il ne présente pas de pic de cristallisation lors du refroidissement et présente un pic de cristallisation froide lors de la seconde chauffe.

## D. Effet de l'épaisseur

Les masses molaires des granulés et des films sont mesurées et données dans le Tableau III-5. Une forte diminution de la masse molaire moyenne en poids des échantillons est observée. Lors de la mise en forme des échantillons à 180°C, le PLA est thermo-oxydé <sup>133</sup>.

<i>Les PLA</i>	<i>4042D</i>	<i>PDLA</i>	<i>PLLA</i>
<i>Mw (granulés)</i>	<i>208 900</i>	<i>148 700</i>	<i>137 700</i>
<i>Mw (films)</i>	<i>147 800</i>	<i>76 900</i>	<i>56 700</i>

*Tableau III-5 : Récapitulatifs de la masse molaire moyenne en poids des différents PLA*

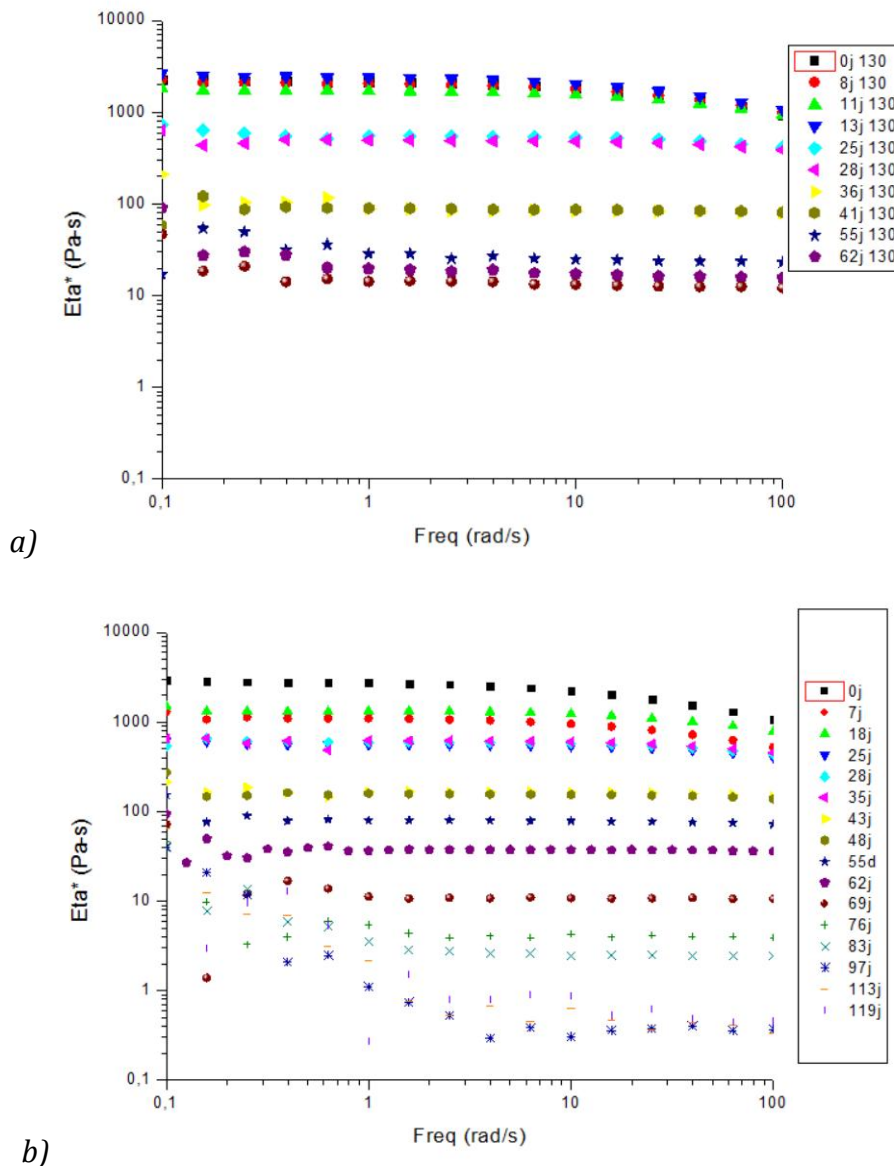
Pour limiter cette thermo-dégradation lors de la mise en œuvre, la température est abaissée à 90°C lors du pressage à chaud. Avec cette diminution de température l'épaisseur d'une centaine de micromètres ne peut plus être atteinte, des pastilles de 700  $\mu\text{m}$  sont alors obtenues.

L'effet de l'épaisseur est étudié en s'appuyant sur la même méthode que précédemment. Le comportement rhéologique de films de 130  $\mu\text{m}$  est comparé à celui de pastilles de 700  $\mu\text{m}$ .

Les échantillons épais sont moins fragiles que les films. Après un mois en compost, les films sont très friables, il est alors difficile de bien les nettoyer sans qu'ils s'émiettent. Les pastilles plus épaisses peuvent être analysées après un temps plus long.

## 1. Rhéologie à l'état fondu

Les modules de viscosité complexe des films de 130  $\mu\text{m}$  et des pastilles de 170  $\mu\text{m}$  sont représentés après différents temps de séjour en compost sur les Figures III-16.



Figures III-16 : Evolution de la viscosité complexe à 180°C durant la biodégradation du PLA4042D : a) sous forme de films et b) sous forme de pastilles

Avec la meilleure tenue des échantillons épais, les mesures en rhéologie à l'état fondu peuvent être réalisées pour des temps de dégradation plus long, pouvant aller jusqu'à 4 mois. Néanmoins, la viscosité ne diminue pas plus lentement, après 62 jours en compost, le module de viscosité complexe de l'échantillon de 130  $\mu\text{m}$  d'épaisseur est similaire à celui de l'échantillon plus épais de 170  $\mu\text{m}$ .

Pour les temps les plus longs, la dégradation est trop importante et la viscosité trop faible pour être mesurée avec précision, les limites de mesure de l'appareil sont atteintes pour les basses fréquences.

Sur la Figure III-17, la viscosité diminue à la même vitesse pour les deux échantillons peu importe leur épaisseur. La viscosité décroît rapidement dès les premiers jours en compost puis se stabilise à une valeur limite, comme cela a déjà été observé pour les essais précédents. Après 35 jours en compost, la viscosité Newtonienne est proche de 30 Pa.s, ce qui correspond à 43 000 g/mol. Cette valeur proche de 43 000g/mol est atteinte après le même temps de séjour pour les deux épaisseurs. De plus, il a déjà été observé une masse proche de 40 000 g/mol vers laquelle convergeaient les deux isomères L et D et le PLA4042D. Cette masse semble être la masse limite qu'il est nécessaire d'atteindre pour obtenir des fragments de polymère assez petits pour être assimilés par les micro-organismes.

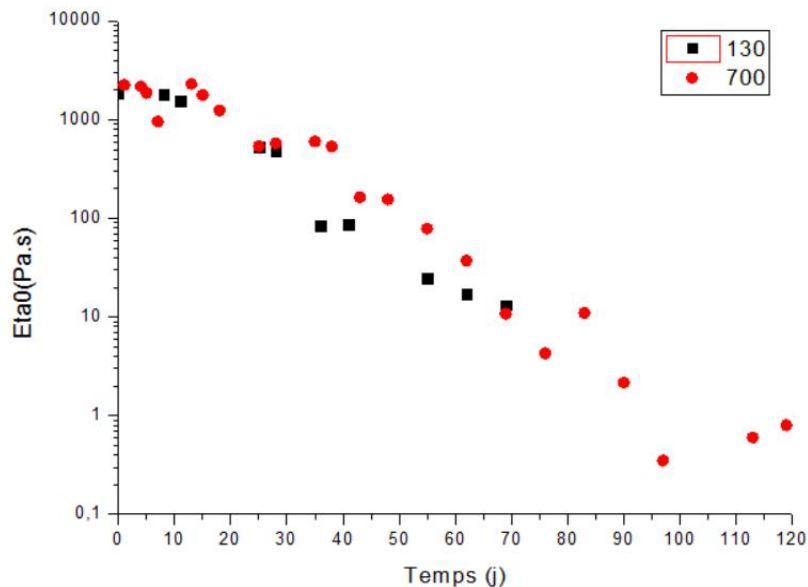
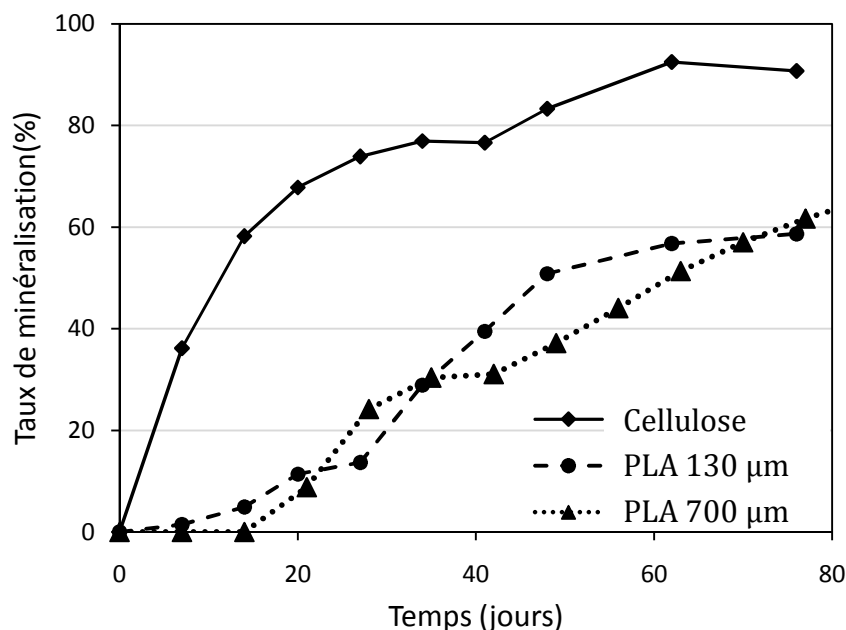


Figure III-17 : Evolution de viscosité Newtonienne mesurée à 180 °C durant la biodégradation du PLA 4042D sous forme de films et sous forme de pastilles

Les échantillons sous forme de pastilles de 700  $\mu\text{m}$  présentent l'avantage d'être moins fragiles que les films de 130  $\mu\text{m}$  après un même temps de séjour. Il est alors possible de les prélever et de les préparer pour les différentes caractérisations après un temps plus long en compost. Même s'il a déjà été vu que la forme de l'échantillon peut influencer la biodégradation <sup>38</sup>, ici, la surface spécifique en contact avec le milieu dégradant reste proche malgré l'augmentation d'épaisseur des échantillons, ce qui n'influence pas la biodégradation.

## 2. Minéralisation et hydrolyse

Les conclusions de l'étude du comportement viscoélastique des échantillons sont confirmées par les mesures d'émission de dioxyde de carbone. Tout au long de l'essai, la dégradation des pastilles suit la même évolution que celle des films. Après 77 jours en compost, le taux de minéralisation est d'un peu plus de 60% pour les deux types d'échantillons.



*Figure III-18 : Minéralisation en compost de cellulose et de PLA 4042D sous forme de films et sous forme de pastilles*

Cependant, cette similarité n'est pas vérifiée par le suivi de l'hydrolyse. D'après la Figure III-19, le PLA sous forme de films est hydrolysé plus rapidement. Après deux mois dans le milieu, seulement 20% des pastilles sont hydrolysées alors que 60% des films le sont. Une phase de latence est toujours présente et reste plus longue pour les

échantillons les plus épais. Les premières molécules sont solubilisées après 20 jours pour les films et après 30 jours pour les pastilles. La diminution de viscosité pendant ce temps de latence montre la présence d'une réaction d'hydrolyse, mais les mesures d'hydrolyse montrent l'apparition des premières molécules solubles un mois plus tard. Les molécules produites pendant l'hydrolyse sont piégées à l'intérieur de l'échantillon épais. La migration des petites molécules est facilitée dans les films de 130  $\mu\text{m}$ , diminuant ainsi le temps de latence avant l'apparition de molécules solubles.

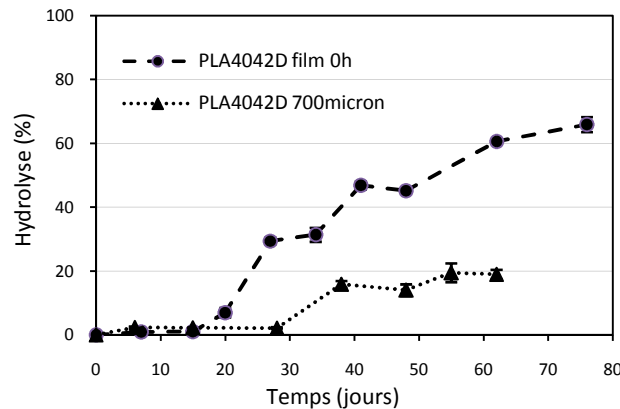


Figure III-19 : Hydrolyse du PLA 4042D sous forme de films et sous forme de pastilles

Il a déjà été mis en évidence que l'hydrolyse du PLA avait lieu selon un mécanisme d'érosion de masse pour les matériaux les plus fins comme les films étudiés. Pour des épaisseurs supérieures à 500  $\mu\text{m}$  comme dans le cas des pastilles de 700  $\mu\text{m}$ , il se produit une réaction auto-catalytique accélérée au cœur du matériau <sup>134,135</sup>. Dans la littérature, une épaisseur de 7,4 cm a été déterminée comme l'épaisseur limite <sup>136</sup>. Au-delà de cette limite, l'érosion accélérée au cœur du matériau n'est plus prédominante, mais l'érosion de surface devient le mécanisme d'hydrolyse majoritaire. Dans notre cas, l'épaisseur du matériau est toujours inférieure à cette épaisseur limite.

La première étape lors de la biodégradation est une étape d'hydrolyse sans laquelle le polymère ne pourrait pas être assimilé par les micro-organismes. Dans le cas des échantillons épais, un plus faible taux d'hydrolyse et un plus important retard d'apparition de molécules solubles sont observés, néanmoins, cela n'affecte pas la minéralisation du polymère. Les mesures respirométriques ne montrent ni retard ni taux de minéralisation plus faibles.

### 3. Analyses calorimétriques

Les propriétés thermiques des deux types d'échantillons sont rappelées dans le Tableau III-6.

Les contraintes thermomécaniques auxquelles les granulés sont soumis pour obtenir des pastilles entraînent l'apparition de zones cristallines. Les différences de taux de cristallisation expliquent aussi l'hydrolyse plus lente pour les pastilles ( $\chi_c=33\%$ ) que pour les films ( $\chi_c = 4\%$ ).

Pendant la biodégradation des films, on assiste à une augmentation de près de 30% de la cristallinité en seulement 28 jours. Une augmentation est aussi observée dans le cas des pastilles mais elle est beaucoup plus lente et beaucoup plus faible, il faut attendre 90 jours pour que le taux de cristallinité augmente de 12%. Cette différence de vitesse de cristallisation est un nouveau signe de la plus faible vitesse d'hydrolyse des échantillons épais.

Après un long temps de séjour en compost, il devient difficile de déterminer la température de transition vitreuse des pastilles de 700  $\mu\text{m}$ .

PLA4042D	130 $\mu\text{m}$				PLA4042D	700 $\mu\text{m}$		
Temps	T <sub>g</sub>	T <sub>f</sub>	T <sub>cc</sub>	% $\chi_c$	Temps	T <sub>g</sub>	T <sub>f</sub>	% $\chi_c$
0 jour	59°C	150°C	/	4%	0 jour	61°C	153°C	33%
11 jours	58°C	150°C	119°C	25%	25 jours	/	153°C	34%
28 jours	58°C	150°C	97°C	32%	35 jours	/	153°C	38%
					62 jours	/	152°C	40%
					90 jours	/	152°C	45%

Tableau III-6 : Propriétés thermiques des films et des pastilles de PLA4042D au cours de la biodégradation en compost

### E. Effet du photo-vieillissement sur la bio-assimilation du PLA

La photo-dégradation entraîne des modifications macroscopiques mais aussi microscopiques <sup>137</sup>. Cela peut altérer certaines propriétés. De récentes études mettent en avant la possible diminution du caractère biodégradable de certains polymères après



exposition aux UV <sup>138</sup>. Dans le cas du PLA, les coupures de chaînes engendrées par le photo-vieillissement devraient être favorables à la première étape de fragmentation et donc permettre une bio-assimilation plus rapide.

## 1. Photo-dégradation du PLA

### a) Spectroscopie UV-visible et spectroscopie infrarouge

Le photo-vieillissement du PLA est étudié par spectroscopie UV-visible pour mettre en évidence d'éventuelles modifications de la couleur du polymère. Afin d'observer l'effet du photo-vieillissement sur la structure du PLA, la spectrométrie infrarouge est utilisée.

Aucune modification du spectre UV n'est observée au cours du photo-vieillissement. En spectroscopie infrarouge, les spectres représentés sur la Figure III-20 sont inchangés sur la durée étudiée de 100h. La présence d'une très forte bande d'absorption liée à la présence de groupements esters ne permet pas d'observer l'apparition de nouvelles bandes associées aux produits de photo-oxydation qui se situe dans la même zone de nombre d'onde.

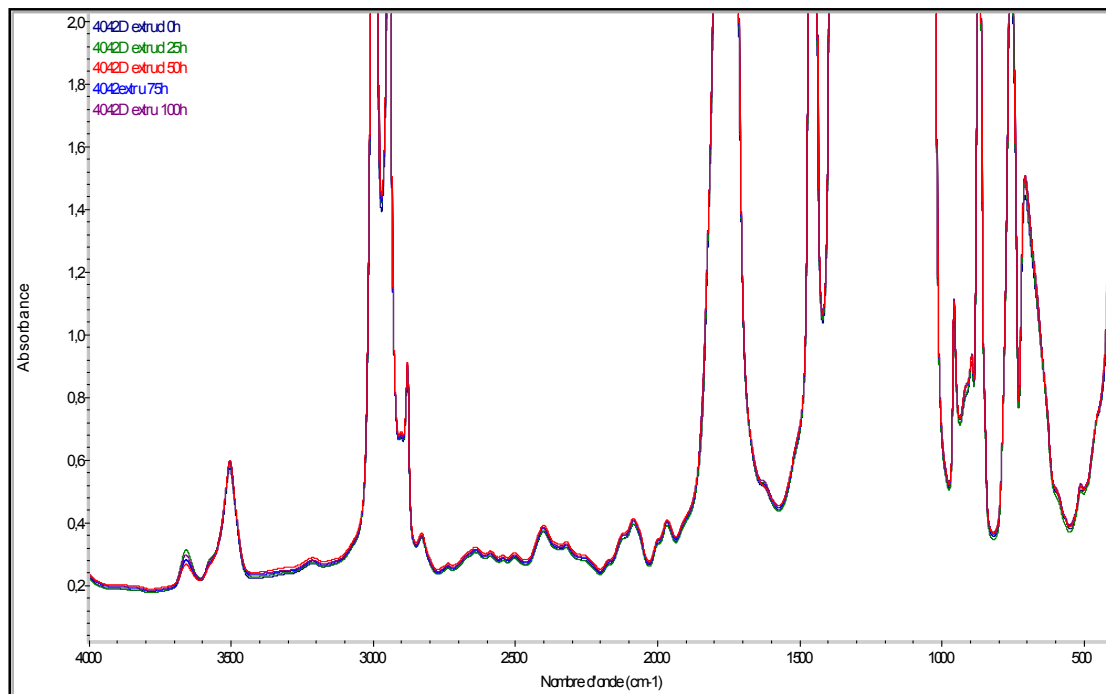


Figure III-20 : Spectres Infrarouge de films PLA au à différents temps de photo-vieillissement (0h, 25h, 50h et 100h)

Les techniques précédentes ne permettent pas d'observer de modifications de la structure lors des cents premières heures d'irradiation en SEPAP MPC. Par contre, la rhéologie à l'état fondu est utilisée pour révéler des évolutions moléculaires pendant les cent premières heures de photo-dégradation.

#### **b) Rhéologie à l'état fondu**

Pour observer les phénomènes engendrés par le rayonnement UV, les propriétés rhéologiques du PLA sont mesurées à plusieurs temps de vieillissement en conditions accélérées. Les courbes maîtresses sont construites par translation des courbes à trois températures différentes supérieures à la température de fusion (160°C, 170°C et 180°C), la température de référence est 180°C. Les diagrammes Cole Cole obtenus à partir des courbes maîtresses sont représentés sur la Figure III-21 pour ces différents temps.

La viscosité newtonienne décroît pendant l'irradiation. Elle varie fortement dès les premières 25 heures d'irradiation et chute d'un facteur 15 pour le plus long temps de vieillissement (100h). La viscosité Newtonienne  $\eta_0$  étant liée à la masse molaire moyenne en poids  $M_w$ , cette diminution de viscosité équivaut à une perte de masse molaire et met en évidence des coupures de chaînes macromoléculaires<sup>125,139</sup>.

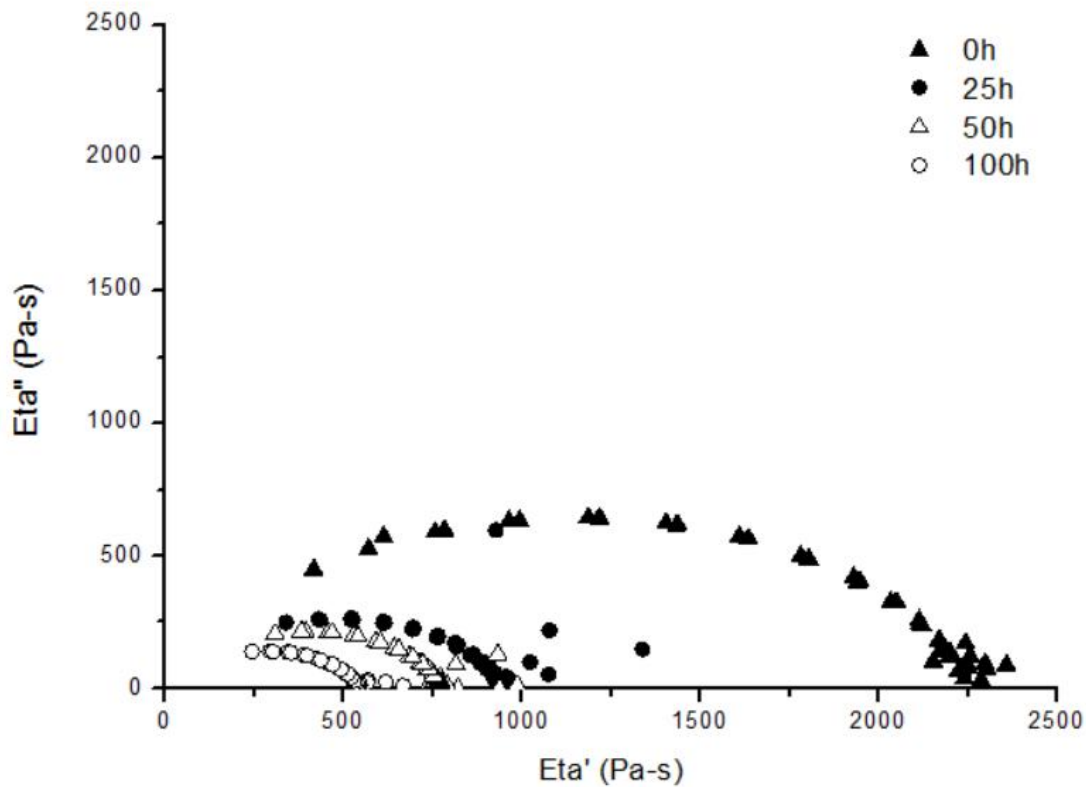


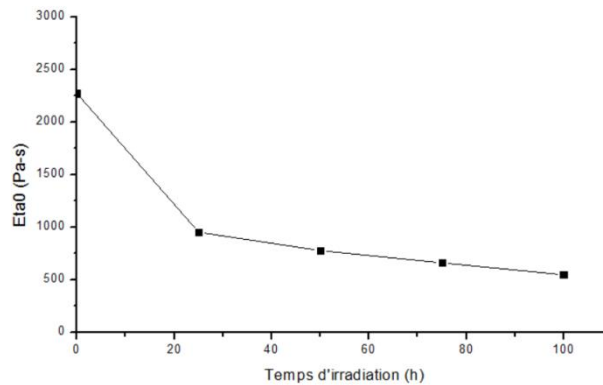
Figure III-21 : Représentations Cole-Cole des courbes maîtresses à la température de référence de 180°C du PLA4042D à différents temps de vieillissement (0h, 25h, 50h et 100h)

A partir des courbes maîtresses, il est possible de déterminer l'énergie d'activation d'écoulement à partir du facteur de translation  $a_T$ . Dans le Tableau III-7, la diminution continue de l'énergie d'activation d'écoulement de 66 kJ/mol à 61 kJ/mol implique que les chaînes et les branchements sont moins longs. Les coupures de chaînes sont le phénomène prédominant lors de la photo-dégradation du PLA mais le faible abaissement de l'énergie d'activation suggère une compétition avec un phénomène antagoniste <sup>119</sup>.

<i>Temps d'irradiation</i>	<i>Ea (kJ/mol)</i>
0h	66
25h	64
50h	65
100h	61

*Tableau III-7 : Evolution de l'énergie d'activation à l'écoulement à différents temps de photo-dégradation*

La compétition entre les coupures et recombinaisons de chaînes est aussi marquée par, l'apparition sur la représentation Cole Cole d'un segment linéaire, associé aux basses fréquences indiquant la présence de recombinaisons qui peuvent conduire à la réticulation d'une partie du matériau <sup>140</sup>. Une phase réticulée apparaît peu à peu et coexiste avec une phase mobile.

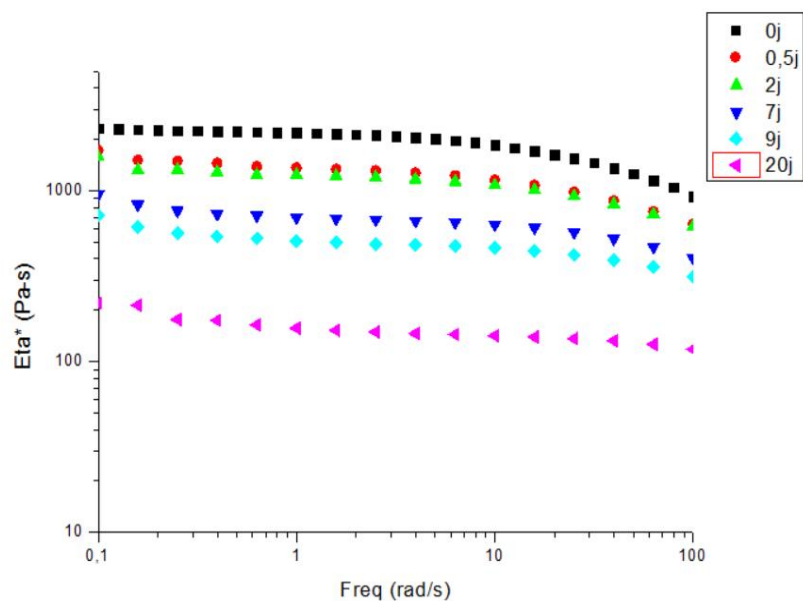


*Figure III-22 : Evolution de la viscosité Newtonienne à 180°C au cours de l'irradiation*

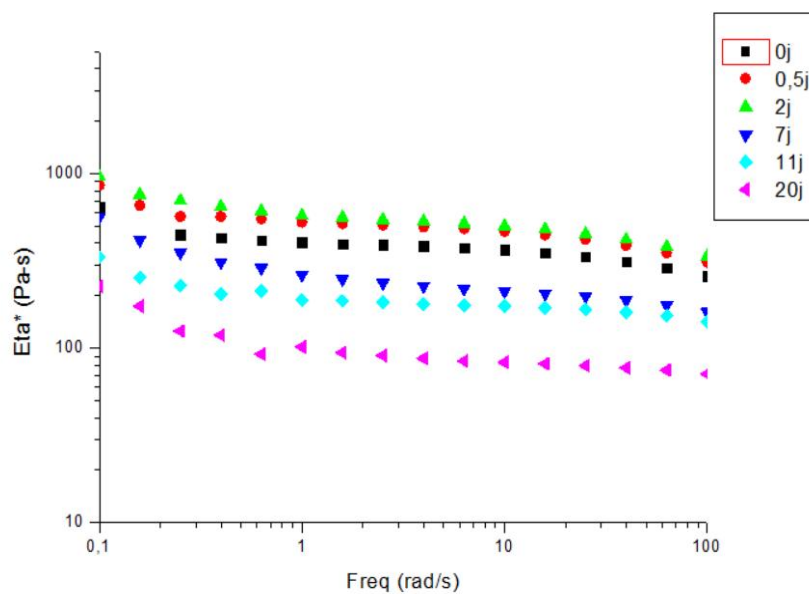
La cinétique de diminution de la viscosité Newtonienne est visible sur la Figure III-22. La vitesse de diminution de la viscosité Newtonienne est élevée puis diminue après trente heures d'irradiation. Le phénomène de coupures de chaînes prédomine pendant les premières heures d'irradiation, puis les recombinaisons contrebalancent le premier effet entraînant un ralentissement. Après 50h de photo-vieillessement, la viscosité Newtonienne décroît faiblement. 100h de photo-vieillessement sont suffisantes pour observer une forte diminution de masse moléculaire moyenne, ce qui peut influencer les propriétés de biodégradation du PLA.

## 2. Biodégradation des échantillons photo-vieillis

### a) Rhéologie à l'état fondu



a)



b)

Figures III-23 : Evolution de la viscosité complexe à 180°C durant la biodégradation en compost de films de PLA 4042 a) sans vieillissement et b) après photo-vieillessement 100h en SEPAP MPC

Afin d'observer l'impact du photo-vieillessement sur la biodégradation, des films de PLA4042D sont préalablement photo-vieillis pendant 100h en SEPAP MPC, puis placés en compost. De même que pour le PLA non-vieilli, des fragments sont prélevés

après différents temps de séjour en compost puis analysés en rhéologie. Sur les Figures III-23, le module de la viscosité complexe diminue au cours du séjour en compost pour les échantillons photo-vieillis et ceux qui ne le sont pas. Malgré un module de viscosité de départ de 10 fois plus faible, le module de viscosité complexe du PLA photo-vieilli après 20 jours en compost est à peine 2 fois plus faible que celui du PLA non vieilli.

Sur la Figure III-24, la viscosité Newtonienne diminue plus lentement dans le cas des échantillons photo-dégradés. La viscosité Newtonienne des deux types d'échantillons converge vers une même valeur de 40 Pa.s soit une masse molaire moyenne en poids  $M_w$  d'environ 43 000 g/mol. Ce seuil de masse est compris entre 40 000 et 45 000 g/mol est récurrente, elle se retrouve aussi lors de l'étude des PLA de différentes microstructures et lors de l'étude des échantillons de différentes épaisseurs. Il a déjà été rapporté dans le paragraphe B.2.c. de ce chapitre que la polydispersité  $P$  de 1,8 reste constante au cours de la dégradation, la masse moléculaire moyenne en nombre peut être déterminée à partir des valeurs précédentes :

$$M_n = \frac{M_w}{P}$$

La masse moléculaire moyenne en nombre  $M_n$  est proche de 24 000 soit 265 unités monomères d'acide lactique d'une masse molaire 90,08 g/mol.

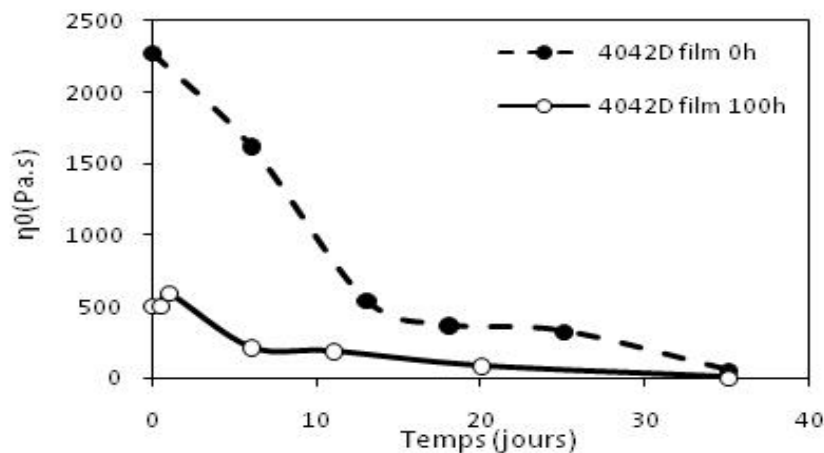


Figure III-24 : Evolution de la viscosité Newtonienne lors de la biodégradation de films de PLA4042D photo-vieillis et non vieillis

La viscosité Newtonienne du PLA vieilli atteint une valeur de 105 Pa.s après un mois dans le milieu dégradant, soit une diminution de 80%. Dans le cas du PLA vierge, la

viscosité Newtonienne diminue plus rapidement, elle est abaissée de 94% après un mois dans le compost.

La diminution de la masse molaire moyenne est plus rapide pour le polymère non-vieilli que pour le polymère photo-vieilli. Le PLA vierge est plus sensible aux conditions de biodégradation qu'après avoir été soumis au rayonnement UV. Lors du photo-vieillessement, l'oxydation du PLA ne se traduit pas seulement par des coupures de chaînes, mais aussi par une augmentation du taux de cristallinité <sup>141</sup>. Ce changement structural va avoir un impact sur la vitesse de biodégradation du PLA photo-vieilli. La migration des molécules d'eau est ralentie dans les phases cristallines, ce qui occasionne une réaction d'hydrolyse plus lente. La biodégradation du PLA étant liée à son hydrolyse, le ralentissement de l'hydrolyse du PLA photo-vieilli entraîne un ralentissement de son assimilation par les micro-organismes malgré les coupures de chaînes engendrées lors du photo-vieillessement.

#### b) Minéralisation et hydrolyse

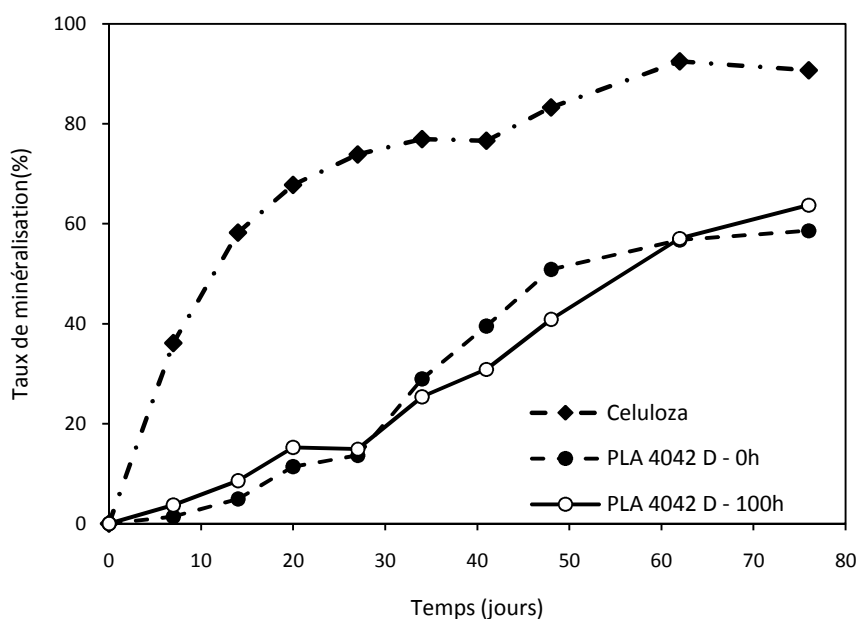


Figure III-25 : Minéralisation de films de cellulose et de PLA 4042D (photo-vieillis et non vieillis) exposés en compost

En complément des mesures rhéologiques, des essais respirométriques en compost ont été réalisés. L'augmentation du taux de minéralisation observé sur la Figure III-25 est liée à la dégradation du polymère et à son assimilation par les micro-organismes.

Peu de différences de comportement sont observées entre le PLA photo-vieilli et celui qui ne l'est pas. Après 78 jours en compost, les PLA 4042 vieilli et non-vieilli atteignent respectivement des taux de minéralisation proches de 65% et 59%. Tout au long de la période observée, le taux de minéralisation évolue de la même façon pour les deux échantillons de PLA. La cinétique d'hydrolyse observée sur la Figure III-26 apporte des conclusions similaires. La vitesse de réaction avec l'eau est très proche pour les deux échantillons. Dans les deux cas, un temps de latence de 20 jours est observé avant de voir apparaître les premières molécules solubles dans l'eau, pourtant il y a bien une évolution de la viscosité pendant ce laps de temps. Après ces mêmes 20 jours, une augmentation de la production de CO<sub>2</sub> est visible. L'hydrolyse et l'assimilation du polymère par les micro-organismes sont liées à la solubilité et la taille des molécules. Ce délai de 20 jours correspond au temps nécessaire pour que le polymère atteigne une masse assez faible pour permettre l'assimilation, qui correspondrait à une masse critique <sup>142</sup>. Grâce à la rhéologie la valeur de cette masse critique après un tel laps de temps est de l'ordre de 45 000 g/mol.

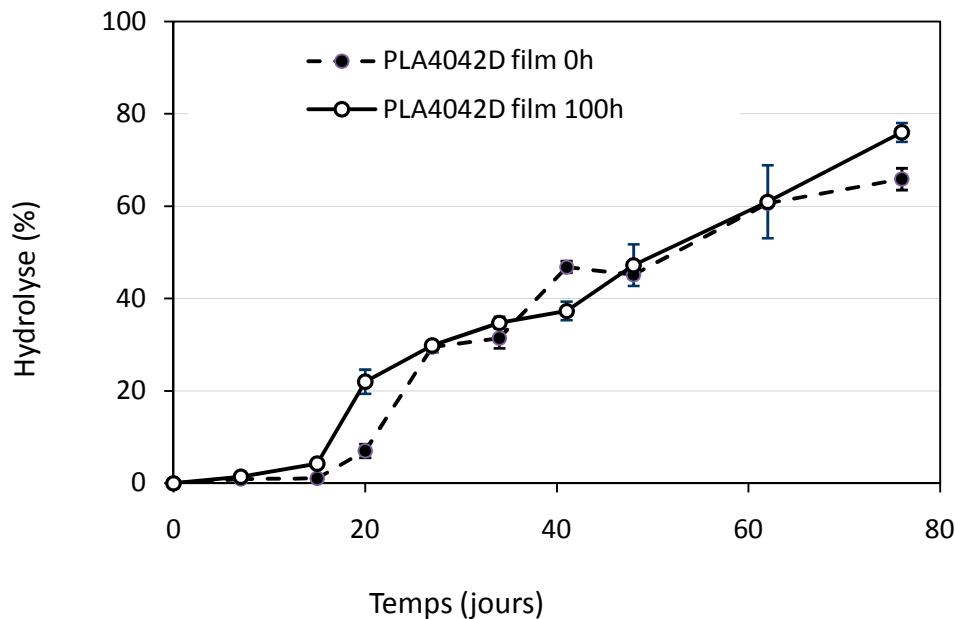


Figure III-26 : Hydrolyse à 58°C de films de PLA 4042D photo-vieilli et non vieilli

Durant la période de latence où aucune molécule n'est solubilisée, la viscosité Newtonienne diminue beaucoup signifiant des coupures de chaînes liées à une dégradation du matériau. L'hydrolyse du PLA a lieu dès les premiers jours, cependant, le délai d'apparition de molécules solubles implique que la réaction avec l'eau n'est pas une réaction qui a lieu en bout de chaînes. Les chaînes produites par cette réaction sont



trop longues pour être solubles dans l'eau et ne peuvent être détectées par la technique utilisée pour suivre la cinétique d'hydrolyse du PLA.

## **F. L'hydrolyse du PLA à différentes températures**

Le PLA est très sensible à la présence d'eau, il peut être hydrolysé juste avec l'humidité ambiante. Certains paramètres vont permettre d'accélérer ou de ralentir la réaction d'hydrolyse comme la cristallinité ou bien la température <sup>143,144</sup>.

Le but ici, est d'observer l'effet de la température sur l'hydrolyse. Au vu des résultats précédents, la suite des essais a été réalisée avec des pastilles de 700µm qui sont plus cristallines que les films (33% contre 4% pour les films) mais surtout qui sont moins fragiles et peuvent être prélevées pendant un laps de temps plus long.

L'hydrolyse est étudiée à trois températures différentes :

- à 58°C, la température lors de la dégradation en compost
- une température inférieure à celle du compost, 45°C
- une température supérieure à celle du compost, 65°C.

### **1. Rhéologie à l'état fondu**

Pendant le séjour dans l'eau, le polymère est très dégradé, la viscosité décroît rapidement à tel point qu'à 180°C, pour certains échantillons, il n'est plus possible d'observer de domaine linéaire dans l'intervalle de déformation autorisé par notre rhéomètre, la viscosité est trop faible par rapport à la sensibilité du rhéomètre. Pour pouvoir travailler dans le domaine linéaire et mesurer une viscosité, la température est abaissée à 160°C.

Dans l'eau, le PLA ne réagit pas de la même façon en fonction de la température :

- à 45°C, après 32 jours dans l'eau, les pastilles blanchissent, s'opacifient et la viscosité diminue seulement de 50%
- à 58°C, 32 jours sont nécessaires pour atteindre une viscosité égale à celle atteinte en 8 jours à 65°C
- à 65°C, 10 jours suffisent pour que l'échantillon soit dégradé et ne puisse plus être prélevé.

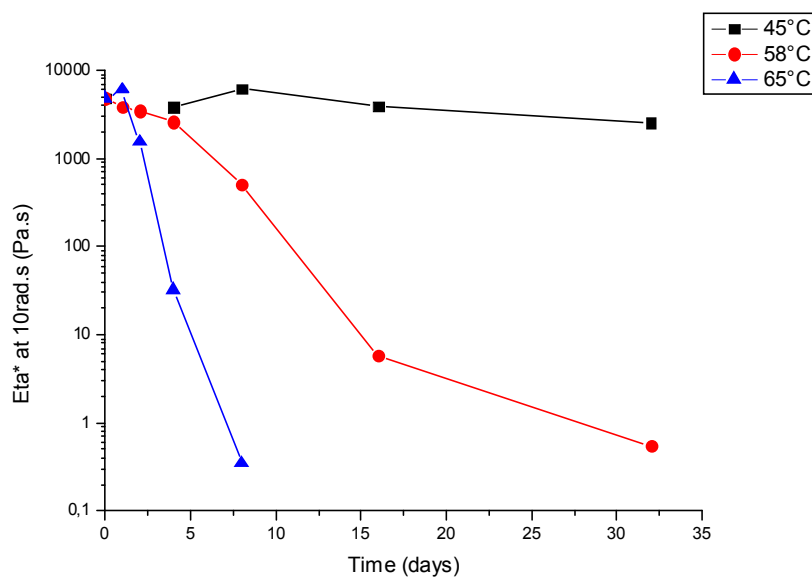


Figure III-27 : Evolution de la viscosité complexe au cours de l'hydrolyse à différentes températures : 45°C, 58°C et 65°C

La vitesse d'hydrolyse augmente avec la température. Pour des températures supérieures à la  $T_g$ , les chaînes sont plus mobiles ce qui facilite la migration des molécules d'eau au cœur de l'échantillon et favorise l'hydrolyse.

## 2. Dosage du carbone dissout

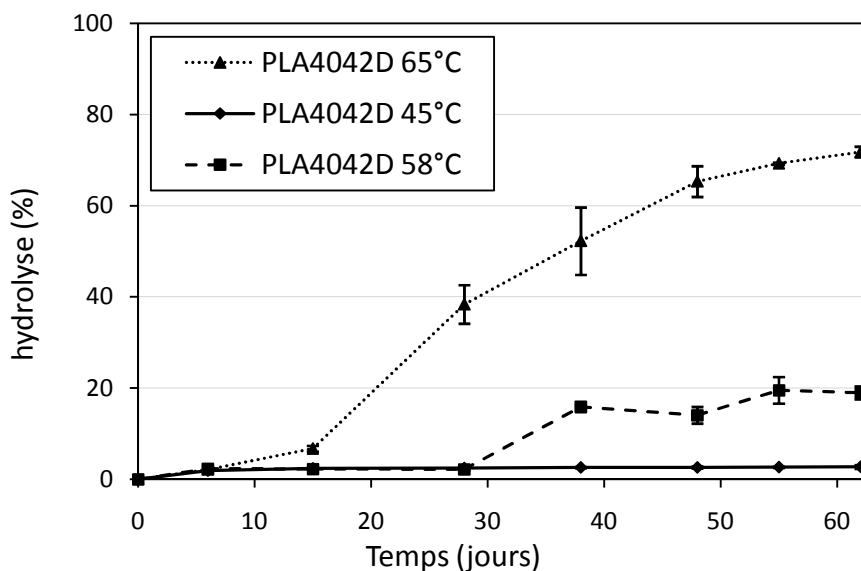


Figure III-28 : Hydrolyse de pastilles de PLA4042D à différentes températures : 45°C, 58°C et 65°C

Sur la Figure III-28, la même évolution en fonction de la température se retrouve par la mesure du carbone dissout dans l'eau :

- à 45°C, très peu d'évolution, à peine 2% d'hydrolyse après deux mois d'immersion.
- à 58°C, 19% d'hydrolyse sont atteints. Un temps de latence d'un mois est nécessaire avant d'observer les premières molécules solubles dans l'eau.
- à 65°C, 71% d'hydrolyse sont atteints après deux mois d'immersion, soit plus de trois fois plus qu'à 58°C. Un temps de latence de seulement 18 jours est observé.

Les mêmes conclusions découlent du suivi de l'hydrolyse par dosage du carbone dissout dans l'eau. L'augmentation de la température entraîne une augmentation du taux d'hydrolyse et une diminution du temps de latence nécessaire pour voir apparaître les premières molécules de masse assez faibles pour être solubles.

### 3. Analyses calorimétriques

L'hydrolyse du PLA est propice à des modifications des propriétés thermiques et surtout de la cristallinité du polymère.

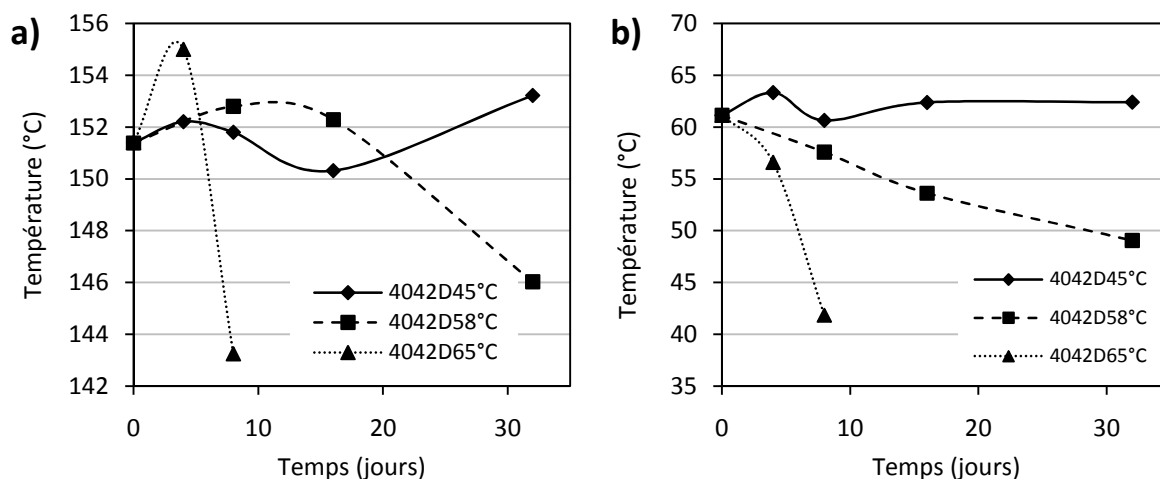


Figure III-29 : a) Température de fusion et b) température de transition vitreuse pendant l'hydrolyse du PLA4042D à 45, 58 et 65°C.

Suite au temps de séjour du polymère dans le compost, la température de transition vitreuse  $T_g$  est difficilement observable lors de la première chauffe. Elle peut être déterminée plus aisément à partir de la deuxième chauffe. Au cours de l'hydrolyse, la  $T_g$  diminue. En effet les coupures de chaînes permettent une plus grande mobilité des

chaînes à une température plus faible. Il en est de même avec la température de fusion  $T_f$  qui diminue lorsque le polymère est hydrolysé.

En l'absence de cristallisation lors du refroidissement, il est normal de ne pas observer de pic de fusion lors de la deuxième montée en température. Néanmoins, lors de la deuxième chauffe, on note l'apparition d'un pic de fusion et d'un pic de cristallisation froide au cours de l'hydrolyse. Les chaînes de polymères plus courtes se réarrangent avec plus de facilité avec une température suffisante, permettant la formation de cristallites.

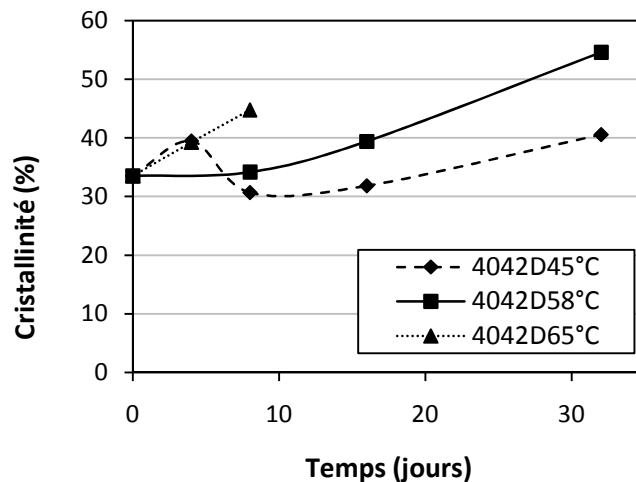


Figure III-30 : Taux de cristallinité pendant l'hydrolyse du PLA4042D à 45, 58 et 65°C.

Au cours de l'hydrolyse, le taux de cristallinité augmente peu importe la température du milieu. L'augmentation de la cristallinité pendant l'hydrolyse du PLA est un phénomène connu qui a déjà été répertorié de nombreuses fois dans la littérature. Cependant, après 32 jours d'immersion à 58°C, la cristallinité est plus importante que lors des derniers jours de dégradation à 65°C. Le faible taux de cristallinité de l'échantillon placé à 45°C confirme la faible réaction d'hydrolyse à cette température.

L'évolution des propriétés thermiques tendent vers la même conclusion que celles obtenues dans les deux paragraphes précédents, plus la température est élevée, plus l'hydrolyse est importante. Une température supérieure à la température de transition vitreuse permet une nette augmentation de l'hydrolyse.

## G. Conclusion

La rhéologie et plus particulièrement la mesure de la viscoélasticité à l'état fondu est un outil performant pour suivre l'évolution moléculaire d'un matériau polymère pendant son vieillissement photochimique ainsi que pendant sa phase de biodégradation. Lors de cette étude, les limites de sensibilité du rhéomètre ne permettant pas de mesurer avec précision la viscosité atteinte pour les temps de biodégradation les plus longs, seules les premières semaines de la biodégradation peuvent être étudiées. Il est néanmoins possible d'observer une évolution de la structure du PLA dès les premiers jours en compost avant même de voir augmenter la production de dioxyde de carbone. Le polymère doit d'abord subir une dégradation pour permettre son assimilation par les micro-organismes et la rhéologie à l'état fondu permet de suivre l'évolution de cette dégradation préalable.

Plusieurs paramètres ont été modifiés pour observer leur impact sur la biodégradation. Ainsi, la diminution de la masse molaire lors du photo-vieillissement préalable du PLA ne permet pas l'accélération de la minéralisation du polymère voire la ralentie. De même, aucune différence n'est observée lors de la comparaison d'un PLA contenant uniquement de l'isomère L et d'un autre contenant uniquement de l'isomère D. Cependant, lors de ces différents essais, il est possible de remarquer que les mesures de tous les échantillons montrent l'importance d'une masse seuil. L'étude des propriétés rhéologiques corrélée aux mesures respirométriques mettent en avant un seuil, une masse molaire en poids que le PLA doit atteindre pour permettre son assimilation et la production de dioxyde de carbone. Cette masse ne correspond pas à la masse critique de solubilité, mais elle est un paramètre important dans la biodégradation du PLA et nécessite d'être approfondie pour déterminer à quoi correspond cette limite physique pour le polymère.

Suite à l'observation d'une différence de masse molaire en poids entre les films d'une centaine de micromètres et les granulés de PLA, il a été décidé de travailler avec des échantillons mis œuvre à plus basse température pour limiter la dégradation thermique pendant le pressage à chaud. Des échantillons sous forme de pastilles sont alors obtenus. Malgré l'épaisseur plus importante, la biodégradation des échantillons n'est pas affectée par ce changement d'épaisseur. Entre des échantillons d'une centaine

de microns d'épaisseur et ceux de 700  $\mu\text{m}$ , l'évolution de la surface spécifique est faible ce qui n'engendre pas de modification de cinétique de minéralisation.

Finalement, suite aux différents essais menés, il en ressort que l'hydrolyse est l'étape la plus importante lors de la biodégradation. La biodégradation en dépend fortement. Sans les coupures de chaînes engendrées par l'hydrolyse et la fragmentation résultante, les micro-organismes ne peuvent pas assimiler les longues chaînes de PLA. La température a un rôle primordial lors de l'hydrolyse, une température supérieure à la  $T_g$  est nécessaire pour observer un phénomène d'hydrolyse rapide. La biodégradation en milieu liquide a lieu à 20°C ce qui ne permet pas d'avoir une dégradation par hydrolyse assez importante pour permettre l'assimilation par les micro-organismes.



**Chapitre IV : Influence de l'ajout de  
poly(butylène succinate) sur la  
biodégradation de l'acide  
polylactique**





Le chapitre précédent abordait la biodégradation d'un polymère bio-sourcé « compostable », le PLA, mais ce dernier ne présente pas des propriétés de biodégradation optimales. Au vu de la biodégradation plus rapide du PBS, l'ajout de ce polymère permettra de faire varier les propriétés de biodégradation du PLA. Ici, en plus de la dégradation du PLA, la biodégradation d'un polymère non bio-sourcé entièrement biodégradable, le poly(butylène succinate) est aussi abordée.

Le PBS est complètement biodégradable mais seul, il n'atteint pas des propriétés mécaniques suffisantes pour de nombreuses applications comme l'emballage. Cependant, il présente des propriétés intéressantes lorsqu'il est mélangé à d'autres polymères. L'ajout de PBS au PLA améliore les propriétés mécaniques de ce dernier et facilite la mise en forme.

Le but de ce chapitre est d'observer si l'ajout d'un polymère entièrement biodégradable à un polymère qui l'est moins permet une augmentation de la biodégradation. Le fait de faire varier la quantité des différents polymères pourrait permettre de moduler la biodégradation d'un matériau. Pour observer cela plusieurs mélanges à base de PBS et de PLA sont préparés. Leur comportement dans des conditions photo-dégradantes et en compost est étudié avec la rhéologie à l'état fondu.

## A. Caractérisation du poly(butylène succinate)

### 1. Propriétés du PBS

	PBS
Cristallinité	60%
T <sub>g</sub>	-12°C
T <sub>cc</sub>	93°C
T <sub>f</sub>	115°C
T <sub>c</sub>	81°C

Tableau IV-1 : Récapitulatif des propriétés du PBS

Le polybutylène succinate a été fourni par Enpol Ire Chemical. Ces principales propriétés sont données dans le Tableau IV-1. L'enthalpie de fusion du PBS 100%

cristallin  $\Delta H_m^0$  est de 110,3 J/g <sup>145</sup>. Lors de la chauffe, une fraction du polymère cristallise à 93°C.

## 2. Photo-vieillissement du PBS

Des films de PBS de 130  $\mu\text{m}$  sont irradiés pendant 100h dans une enceinte SEPAP. Après photo vieillissement, les films de PBS sont très fragiles et s'émiettent facilement.

### a) Spectrométrie Infrarouge

Le spectre infrarouge présente des bandes d'absorption caractéristiques des différents groupements présents dans la structure du PBS <sup>146</sup> :

- entre 2800 et 3000  $\text{cm}^{-1}$ , ce sont les vibrations d'élongation des C-H
- à 1720  $\text{cm}^{-1}$ , c'est la bande de vibrations d'élongation des C=O
- à 1165  $\text{cm}^{-1}$ , c'est la bande de vibrations d'élongation des C-O

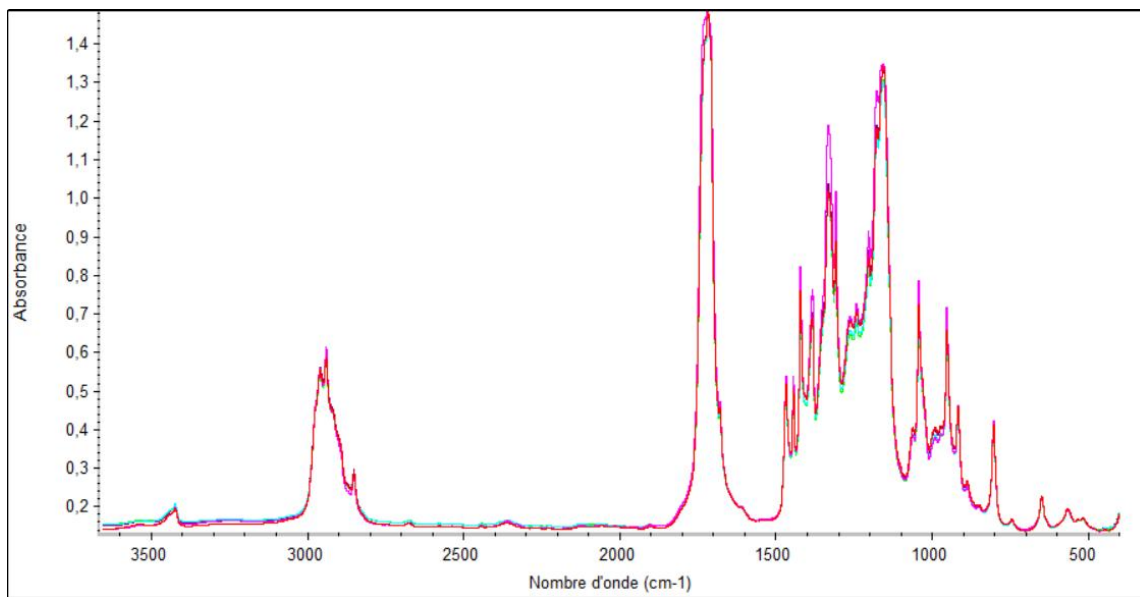


Figure IV-1 : Superposition des spectres infrarouges du PBS après : 0h, 5h, 25h, 50h et 100h de photo-vieillissement.

Sur les spectres infrarouges représentés sur la Figure IV-1, aucune bande d'absorption n'apparaît, ni ne disparaît. La présence de la large bande ester à 1720  $\text{cm}^{-1}$  ne nous permet pas d'observer l'apparition de photo-produits au cours des 100 premières heures de photo-vieillissement du PBS.

### a) Analyses calorimétriques

Les propriétés thermiques du PBS photo-vieilli 100h sont mesurées par DSC.

Le taux de cristallinité de cet échantillon est de 67%, il a peu augmenté (+ 7%) durant le photo-vieillessement. L'irradiation induit des coupures de chaînes qui permettent aux chaînes plus courtes d'être plus mobiles, particulièrement dans les zones amorphes du polymère, et de se réarranger pour augmenter la cristallinité <sup>147</sup>. La température de fusion est alors de 113°C. Cette diminution de 2°C peut être liée à la dégradation du polymère et une meilleure mobilité des chaînes plus courtes.

Une fois dégradé, le polymère conserve une température de cristallisation froide à 90°C. Malgré les coupures de chaînes qui permettent des réarrangements entraînant une cristallisation plus importante, une fraction du polymère nécessite encore un apport d'énergie pour cristalliser.

### b) Rhéologie à l'état fondu

Le comportement rhéologique du PBS avant et après photo-vieillessement est représenté sur la Figure IV-2. La température de fusion du PBS étant de 115°C, cela entraîne une trop grande fluidité du matériau pour être caractérisé par rhéologie à 180°C, les essais en rhéologie sont donc réalisés à 160°C. A cette température la viscosité du PBS est proche de 20 Pa.s ce qui reste faible.

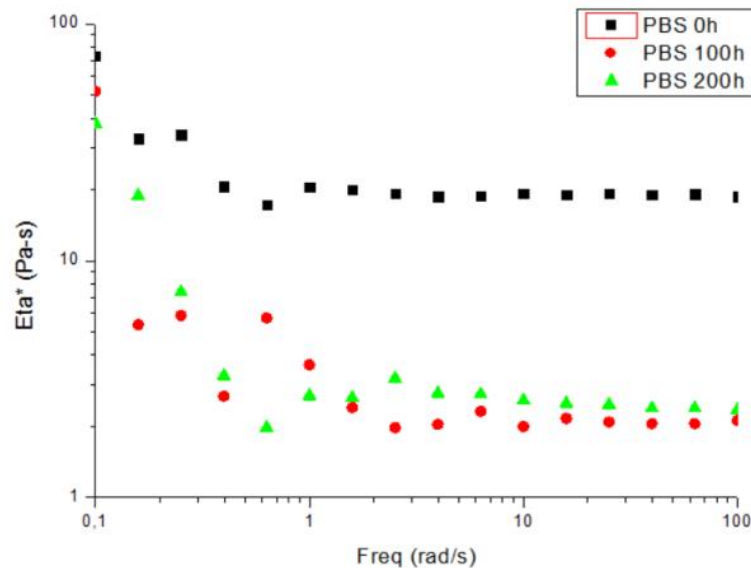


Figure IV-2 : Viscosité complexe du PBS avant et après 100 et 200 heures de photo-dégradation

Après 100h d'irradiation, le module de viscosité complexe est divisé par 7. Il est proche de 1 Pa.s, nous sommes aux limites de ce que l'appareil peut mesurer. Après 200h, peu d'évolution, le module de viscosité complexe est proche de 1 Pa.s.

### 3. Biodégradation du PBS

Des pastilles de PBS d'une épaisseur de 700  $\mu\text{m}$  sont placées en conditions de compostage. En parallèle, comme précédemment un essai avec des pastilles de PLA4042D est réalisé avec le même compost afin de vérifier le caractère dégradant de ce dernier.

#### a) Rhéologie à l'état fondu

Malgré la moisissure en surface des pastilles, il est possible de mesurer les propriétés rhéologiques des échantillons après lavage. La viscosité complexe du PBS après 5 et 10 jours en compost est représentée sur la Figure IV-3.

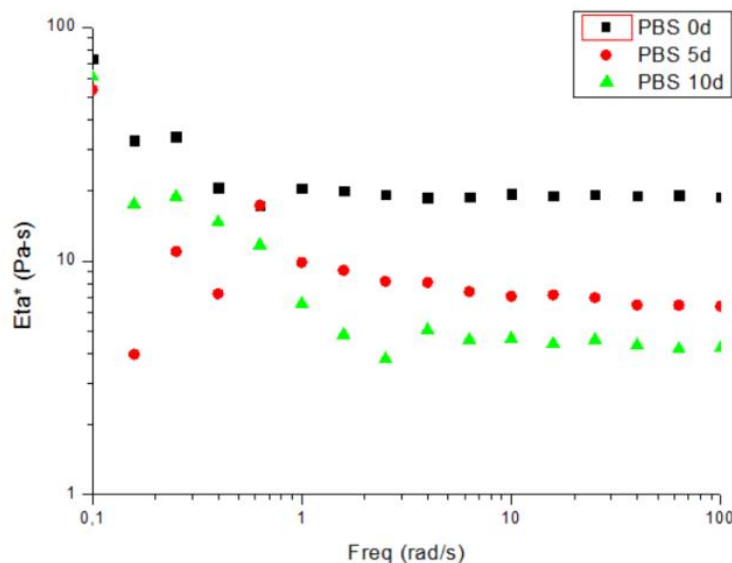


Figure IV-3 : Viscosité complexe du PBS à 160°C avant et après 5 et 10 jours de biodégradation

La diminution de la viscosité est liée à la diminution de la masse moléculaire du polymère. Après 5 jours en compost, le module de la viscosité complexe est divisé par 3, après 10 jours, il est divisé par 5 par rapport à la viscosité de départ. De même que lors de la biodégradation en compost du PLA, la structure du PBS évolue dès les premiers jours en compost. Il devient difficile de faire les mesures après 10 jours en compost.

## b) Analyses calorimétriques

Au vu de la rapide diminution de la viscosité du polymère dès les premiers jours en compost, les propriétés thermiques du PBS sont mesurées après 5 jours en compost.

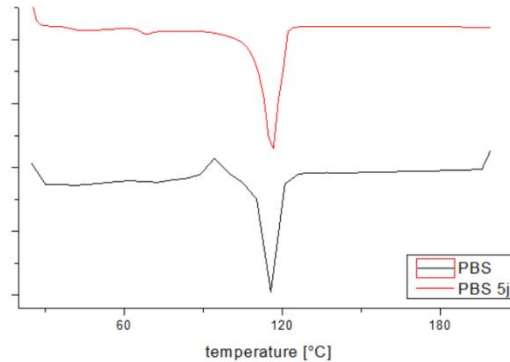


Figure IV-4 : DSC du PBS avant et après 5 jours en compost.

Le taux de cristallinité de l'échantillon après dégradation en compost est de 85%, Cette forte augmentation de cristallinité est due à l'hydrolyse du polymère <sup>148</sup>. Contrairement à ce qui est observé après irradiation du PBS, sur la Figure IV-4, la température de fusion n'évolue pas mais la cristallisation froide n'est plus observée. Les propriétés du PBS après plusieurs jours en compost sont très différentes de celles observées après photo-vieillessement. Les deux phénomènes n'impliquent pas les mêmes modifications structurales.

## B. Caractérisation des mélanges

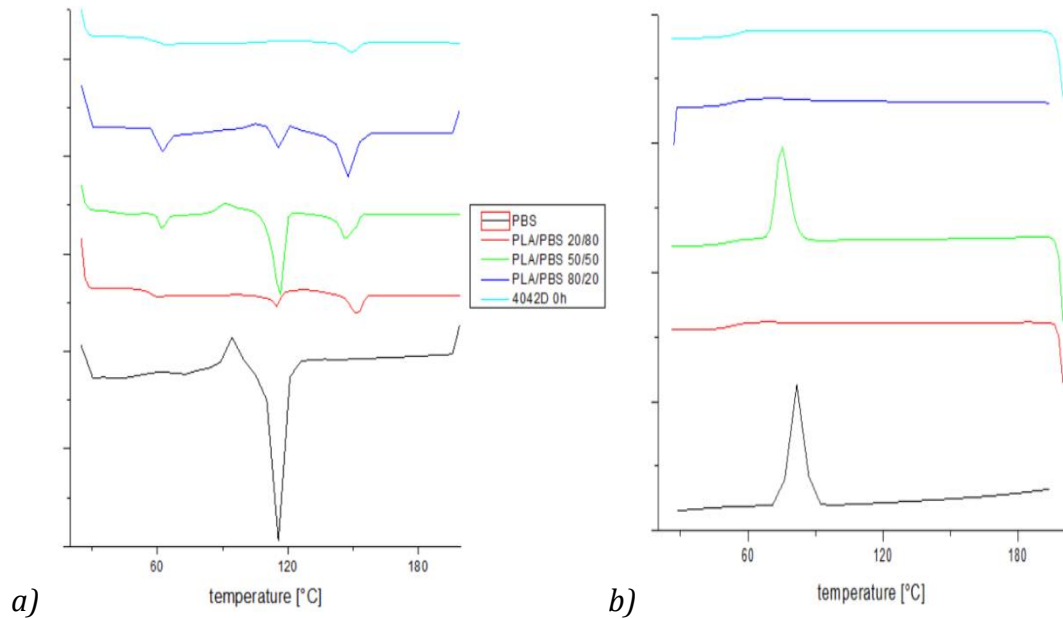
Les mélanges de PLA et de PBS sont obtenus par malaxage des deux polymères à 170°C et une vitesse de rotation des vis de 100 rpm. Des mélanges avec différents ratio des deux polymères sont préparés :

- 80% de PLA et 20% de PBS
- 50% de PLA et 50% de PBS
- 20% de PLA et 80% de PBS

### 1. Analyses calorimétriques

Dans le Tableau IV-2 résumant les propriétés thermiques des polymères purs et des différents mélanges, la température de fusion  $T_{f1}$  correspond à la température de

fusion associée à la fusion du PBS et température de fusion  $T_{f2}$  à la température de fusion associée à la fusion du PLA.



Figures IV-5 : DSC du PLA pur, du PBS pur et des mélanges PLA/ PBS : a) 1<sup>ère</sup> chauffe, b) refroidissement.

Dans le cas d'un mélange non homogène nous observons deux  $T_g$  si ces dernières sont suffisamment éloignées. Dans le cas présent, la  $T_g$  du PLA est de 59°C et celle du PBS est de -12°C. La présence de deux  $T_g$  distinctes montre l'immiscibilité du PLA et du PBS <sup>67</sup>. De plus, les deux pics de fusion sont le signe de la présence de deux domaines cristallins associés aux deux polymères du mélange <sup>150</sup>.

Comme il est possible de l'observer sur la Figures IV-5 b), dans le cas des mélanges aux ratios 80/20 et 20/80, aucune cristallisation n'est observée durant le refroidissement, de même que pour le PLA pur. Pour le mélange au ratio 50/50, un phénomène endothermique de cristallisation est observé lors du refroidissement, de même que pour le PBS. Les mélanges aux ratios 80/20 et 20/80 ont un comportement plus proche du PLA alors que celui au ratio 50/50 est plus proche du PBS.

Le taux de cristallinité dans un mélange de polymère est déterminé grâce aux équations suivantes <sup>151</sup>:

$$\chi_c^{PLA} = \frac{\Delta H_m^{PLA}}{\Delta H_m^{PLA,0} \times W_{PLA}} \times 100\%$$

$$\chi_c^{PBS} = \frac{\Delta H_{cc}^{PBS} - \Delta H_m^{PBS}}{\Delta H_m^{PBS,0} \times W_{PBS}} \times 100\%$$

Où  $W_{PLA}$  et  $W_{PBS}$  sont les fractions massiques de PLA et de PBS dans le mélange

$\Delta H_m^{PLA,0}$  et  $\Delta H_m^{PBS,0}$  sont les enthalpies de fusion du PLA et du PBS 100% cristallin

$\Delta H_m^{PLA}$  et  $\Delta H_m^{PBS}$  sont les enthalpies de fusion du PLA et du PBS

$\Delta H_{cc}^{PBS}$  est l'enthalpie de cristallisation froide du PBS

	$T_g$	$T_{f1}$	$\chi_c^{PBS}$	$T_{f2}$	$\chi_c^{PLA}$	$T_c$
PLA	59°C	/	/	150°C	4%	/
PLA/PBS 80/20	60°C	115°C	20,3%	148°C	25,8%	/
PLA/PBS 50/50	59°C	116°C	55,6%	146°C	26,6%	75°C
PLA/PBS 20/80	60°C	115°C	3,1%	148°C	23,8%	/
PBS	-12°C	115°C	60,5%	/	/	81°C

Tableau IV-2 : Propriétés thermiques des mélanges PLA/PBS

Lors de l'ajout du PBS au PLA, la température de fusion associée au PLA diminue, de 2°C dans le cas des mélanges aux ratios 80/20 et 20/80 et de 4°C dans le cas du mélange au ratio 50/50. L'ajout de PBS au PLA entraîne une diminution de la  $T_{f2}$  du PLA mais aussi une augmentation du taux de cristallinité <sup>152</sup>. Le PBS a une viscosité faible qui permet la mobilité des chaînes de PLA pour une meilleure cristallisation. Au contraire, avec l'ajout de PLA, la cristallinité du PBS diminue, la cristallisation des chaînes est rendue plus difficile par le manque de mobilité de chaîne de PLA dont la  $T_g$  est plus élevée <sup>154</sup>.

## 2. Spectroscopie Infrarouge

Les spectres infrarouges des différents mélanges PLA/PBS ainsi que du PLA pur et du PBS pur sont représentés sur la Figure IV-6.



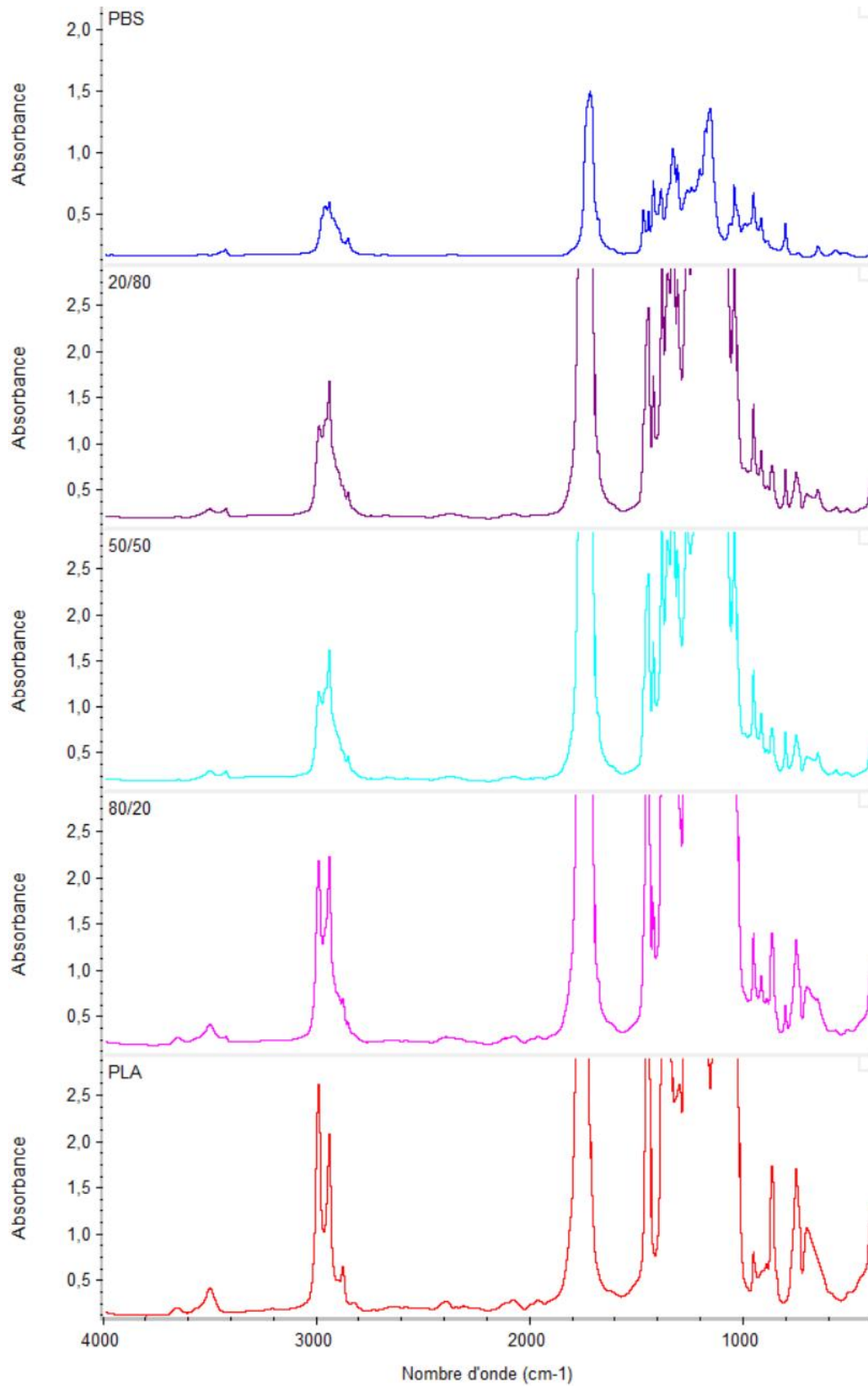


Figure IV-6 : Spectres infrarouges du PLA pur, du PBS pur et des mélanges PLA/ PBS

Le PLA et le PBS sont deux polymères composés de groupements C-O, C-H et C=O. Les spectres d'absorption de ces polymères présentent des différences :

- Dans la zone entre 2800 et 3000  $\text{cm}^{-1}$ , ce sont les bandes vibrations d'élongation des C-H. Le PLA présente deux bandes d'absorption bien définies alors que dans le cas du PBS les pics sont moins bien définis dans cette zone.
- Une bande d'absorption à 1730  $\text{cm}^{-1}$  est commune aux deux polymères, elle correspond aux vibrations d'élongation des groupements C=O.
- Dans la zone des carbonyles entre 1100 et 1500  $\text{cm}^{-1}$ , des bandes bien définies sont observées pour le PLA et sont moins définies pour le PBS. Une bande de vibration d'élongation des groupements C-O d'esters à 1460  $\text{cm}^{-1}$  se distingue particulièrement bien sur le spectre du PLA.

Sur les différents spectres des mélanges, il est possible d'identifier les spécificités de chaque polymère présent. La prédominance du PLA se retrouve dans le mélange au ratio 80/20 puis avec l'augmentation de la quantité de PBS, des caractéristiques liées à ce polymère apparaissent dans les mélanges pour devenir prédominantes dans le mélange au ratio 20/80.

### **3. Rhéologie à l'état fondu**

La température de fusion du PBS étant plus faible que celle du PLA, cela entraîne une trop grande fluidité du matériau pour être caractérisé à 180°C avec la rhéologie. La température de mesure est donc abaissée à 160°C pour rester supérieure à la température de fusion du PLA4042D qui est de 150°C.

Le module de viscosité complexe des différents mélanges est représenté en fonction de la fréquence sur la Figure IV-7.

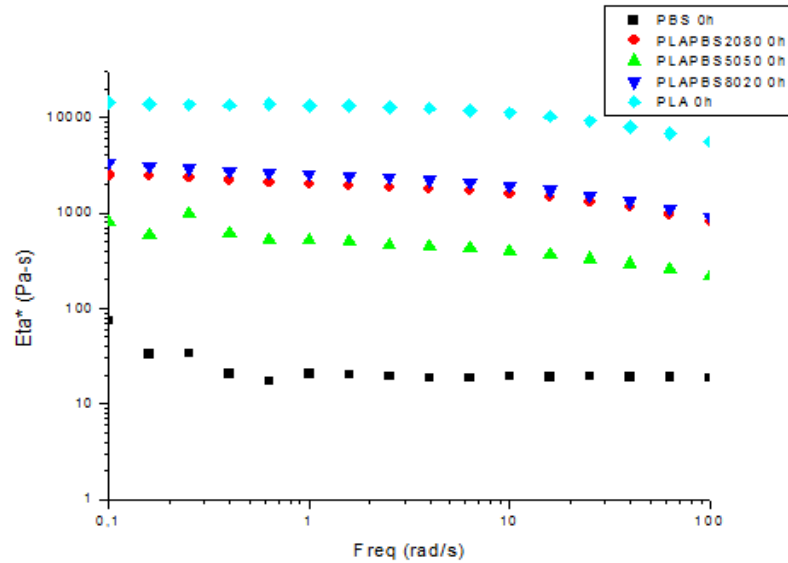
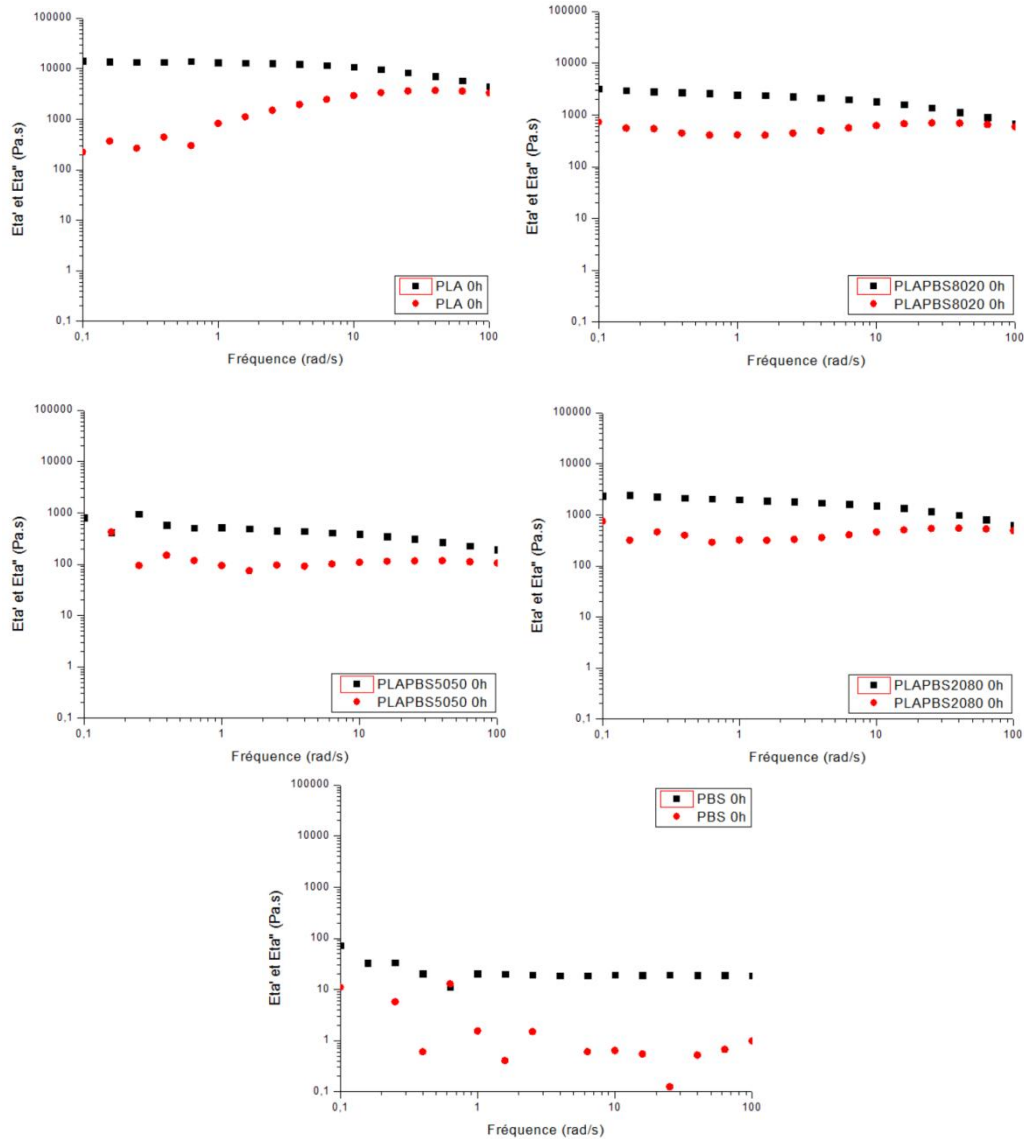


Figure IV-7 : Viscosité complexe des différents mélanges PLA/PBS

La viscosité complexe du PLA est plus élevée que celle du PBS, celle des mélanges est comprise entre ces deux viscosités. Au vu de la faible viscosité du PBS, il est attendu que plus la quantité de PBS est importante dans un mélange, plus la viscosité de ce mélanges sera faible, mais il en est autrement :

$$\eta^*(\text{PLA}) > \eta^*(80/20) > \eta^*(20/80) > \eta^*(50/50) > \eta^*(\text{PBS})$$

La diminution de la viscosité par rapport à celle du PLA pur, est liée à l'ajout du PBS qui a une viscosité beaucoup plus faible. Les mélanges de PLA/PBA avec les ratios de 80/20 et 20/80 ont une viscosité très proche, ils ont le même comportement viscoélastique. Le mélange avec un ratio de 50/50 a une viscosité plus faible que les deux autres mélanges, son comportement se rapproche de celui du PBS pur.



Figures IV-8 :  $\eta'$  (en noir) et  $\eta''$  (en rouge) à 160°C du PLA, du PBS et de mélanges PLA/PBS (80/20 ; 50/50 ; 20/80)

En étudiant la variation des partie réelle et imaginaire de la viscosité complexe des mélanges sur les Figures IV-8, il est possible de remarquer que la partie réelle l'emporte sur la partie imaginaire  $\eta''$ . Pour rappel, la partie réelle  $\eta'$  est liée à la composante visqueuse  $G''$  et la partie imaginaire  $\eta''$  est liée à la composante élastique  $G'$  selon les équations suivantes :

$$\eta' = \frac{G''(\omega)}{\omega} \quad \text{et} \quad \eta'' = \frac{G'(\omega)}{\omega}$$

La partie imaginaire de la viscosité complexe du PBS pur est presque nulle, ce qui signifie que le polymère a un comportement quasiment newtonien. Les mélanges et le

PLA présentent une composante élastique non négligeable, ils ont un comportement viscoélastique. Le PLA pur évolue dans une zone juste avant le point d'intersection entre  $\eta'$  et  $\eta''$  qui marque le passage de l'état caoutchoutique à l'état liquide. Les mélanges PLA/PBS sont des mélanges entre un polymère au comportement proche de celui d'un liquide newtonien et un polymère à l'état caoutchoutique.

Les Figures IV-8 confirment la similarité du comportement viscoélastique des mélanges aux ratios 80/20 et 20/80. De même que pour le PLA pur, les deux composantes de la viscosité complexe convergent et se croisent à haute fréquence. Pour le mélange 50/50, le point d'intersection des composantes de la viscosité complexe n'est pas atteint dans cette gamme de fréquence, son comportement viscoélastique est plus éloigné du PLA que les deux autres mélanges.

L'étude des propriétés rhéologiques des mélanges a mis en avant des comportements différents :

- Les mélanges PLA/PBS aux ratios 80/20 et 20/80 ont un comportement proche de celui du PLA seul
- Le mélange PLA/PBS aux ratios 50/50 se comporte d'avantage comme le PBS tout en gardant une viscosité supérieure à ce dernier grâce à la présence du PLA.

## C. Photo-vieillissement

Des films de 130  $\mu\text{m}$  des différents mélanges sont irradiés pendant 100 et 200 heures.

### 1. Analyses calorimétriques

Dans le Tableau IV-3 résumant les propriétés thermiques des différents mélanges après 100h d'irradiation, la température de fusion  $T_{f1}$  correspond à la fusion de la phase PBS et  $T_{f2}$  à la fusion de la phase PLA.

De même que cela a été observé pour les polymères purs, la cristallinité des deux polymères présents dans les mélanges augmente durant l'irradiation. La cristallinité de la phase PBS est plus importante dans le cas du mélange au ratio 50/50. Ce ratio présente la particularité d'avoir un comportement plus proche du PBS que les deux

autres, même si ce n'est pas le mélange avec la fraction massique de PBS la plus importante.

	$T_g$	$T_{f1}$	$\chi_c^{PBS}$	$T_{f2}$	$\chi_c^{PLA}$
PLA	60°C	/	/	149°C	3,5%
PLA/PBS 80/20	60°C	113°C	35%	151°C	29,2%
PLA/PBS 50/50	60°C	115°C	48%	151°C	29,1%
PLA/PBS 20/80	60°C	113°C	11%	149°C	26,2%
PBS	/	113°C	67%	/	/

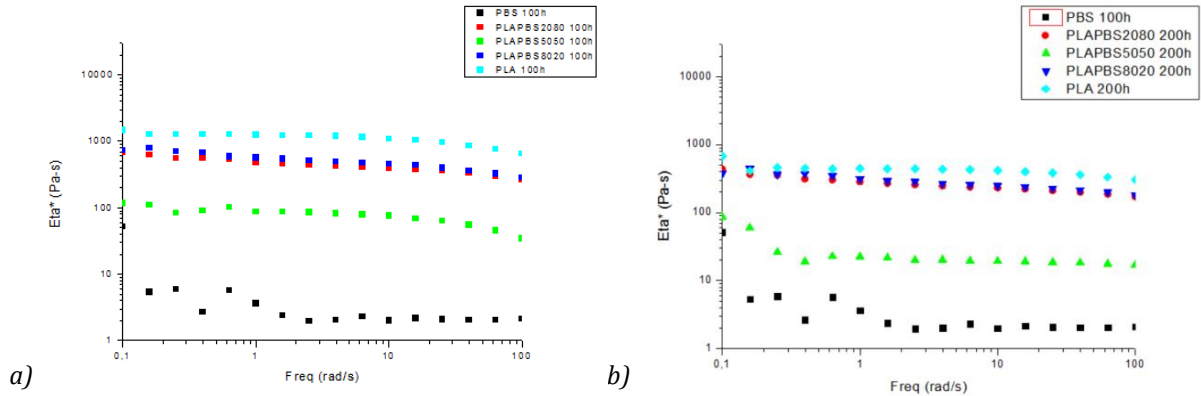
*Tableau IV-3 : Propriétés thermiques des mélanges PLA/PBS après 100h de photo-vieillessement*

Lors du photo-vieillessement, la température de transition vitreuse  $T_g$  n'est pas modifiée. Cependant les températures de fusion associées aux deux polymères évoluent. Les températures de fusion  $T_{f1}$  associées au PBS sont plus basses de 2°C que celle du PBS seul. Les coupures de chaînes dues au photo-vieillessement entraînent une diminution de la température de fusion associée au PBS. La photo-dégradation est plus importante dans les phases PBS que dans les phases PLA ce qui explique la diminution de la température de fusion  $T_{f1}$ .

Au contraire, les températures de fusion  $T_{f2}$  associées au PLA sont légèrement plus élevées et sont alors plus proches de celle du PLA seul. De plus, le taux de cristallinité des phases PLA des mélanges évolue de la même façon que le PLA pur.

## **2. Rhéologie à l'état fondu**

Les films de polymère sont photo-vieillis pendant 100h et 200h, leur comportement rhéologique est représenté sur les Figures IV-9 a et b. Après 100h, le PBS est très dégradé, le film est très fragile et sa viscosité est très faible, à la limite de mesure de l'appareil.



Figures IV-9 : Module de la viscosité complexe mesurée à 160°C des mélanges PLA/PBS : a) après 100h et b) après 200h de photo-vieillessement.

Le module de la viscosité complexe diminue pour l'ensemble des échantillons :

- celui du PLA seul est divisé par 10 durant les 100 premières heures et ensuite par 3 pendant les 100 heures suivantes.
- celui du PBS seul est divisé par 3 durant les 100 premières heures et ensuite par 1,5 pendant les 100 heures suivantes.
- les mélanges aux ratios 80/20 et 20/80 ont des comportements similaires, le module de viscosité est divisé par 4 durant les 100 premières heures et ensuite par 2 pendant les 100 heures suivantes. De même que pour le PLA, la photo-dégradation entraîne des coupures de chaînes qui entraînent une diminution de la viscosité très rapide durant les premières heures d'irradiation.
- celui du mélange au ratio 50/50 est divisé par 5 durant les 100 premières heures et ensuite par 5 pendant les 100 heures suivantes mais n'atteint pas une viscosité aussi faible que le PBS seul.

La viscosité du PLA seul diminue plus rapidement que celles des mélanges aux ratios 80/20 et 20/80. Dans ces mélanges, le comportement du PLA est prédominant sur celui du PBS et l'ajout du PBS au PLA confère à ce dernier des propriétés qui semblent ralentir l'effet du photo-vieillessement. Le mélange au ratio 50/50 suit une évolution semblable à celle du PBS mais n'est pas aussi dégradé que ce dernier.

## D. Biodégradation

Des pastilles des différents mélanges de PLA et de PBS d'une épaisseur de 700  $\mu\text{m}$  sont placées en conditions de compostage.

### 1. Observations



Figure IV-10 : Photos de différents échantillons des mélanges PLA/PBS après un mois en compost : a) PLA/PBS 80/20 ; b) PBS.

Durant la biodégradation en compost du PBS et de ces mélanges avec du PLA un développement de moisissures est observé à la surface des échantillons. Ce champignon ne se développe pas dans le cas du PLA seul placé dans les mêmes conditions avec le même compost, il n'est donc pas lié à une différence de composition du compost par rapport aux essais précédents, mais semble caractéristique de la biodégradation du PBS dans ce milieu. Il est possible d'enlever cette moisissure lors du rinçage avec de l'eau et donc de caractériser sans problème les échantillons en rhéologie.

### 2. Analyses calorimétriques

Les propriétés thermiques des mélanges après 5 jours en compost sont mesurées par analyses DSC et rapportées dans le Tableau IV-4.

	$T_g$	$T_{fi}$	$\chi_c^{PBS}$	$T_{f2}$	$\chi_c^{PLA}$
PLA	59°C	/	/	150°C	34,2%
PLA/PBS 80/20	57°C	115°C	59,9%	151°C	45,1%
PLA/PBS 50/50	58°C	116°C	86,8%	150°C	41,1%
PLA/PBS 20/80	55°C	120°C	75,8%	149°C	28,5%
PBS	/	116°C	87,3%	/	/

Tableau IV-4 : Propriétés thermiques des mélanges PLA/PBS après 5 jours en compost

La  $T_g$  du PLA diminue pendant ce court laps de temps en compost, comme cela a déjà été vu dans le chapitre III, ceci est lié à la diminution de la masse moléculaire due à la biodégradation du PLA. Cette diminution se retrouve dans les différents mélanges, les



phases de PLA se dégradent de la même façon que dans le polymère pur. De plus, l'augmentation du taux de cristallinité est un signe de l'hydrolyse du PLA y compris au sein des mélanges. Cependant, cette augmentation est plus importante pour le mélange au ratio 80/20. Avec l'ajout d'une plus grande quantité de PBS, l'augmentation de la cristallinité du PLA est moins importante.

Concernant la dégradation du PBS, la forte augmentation de la cristallinité du PBS due à son hydrolyse se retrouve dans les mélanges avec le PLA. La cristallisation des zones amorphes du PBS est ralentie par la présence de PLA notamment avec 80% de PLA. De plus, la température de fusion  $T_f$  augmente avec la quantité de PBS pour être supérieure à celle du PBS pur dans le cas du mélange au ratio 20/80.

En résumé, les propriétés thermiques des différentes phases composant les copolymères évoluent de la même façon que le polymère pur associé. A partir des analyses calorimétriques, la dégradation est observée dans les différentes phases PLA et PBS des mélanges. Les deux polymères présents dans les mélanges sont dégradés en compost.

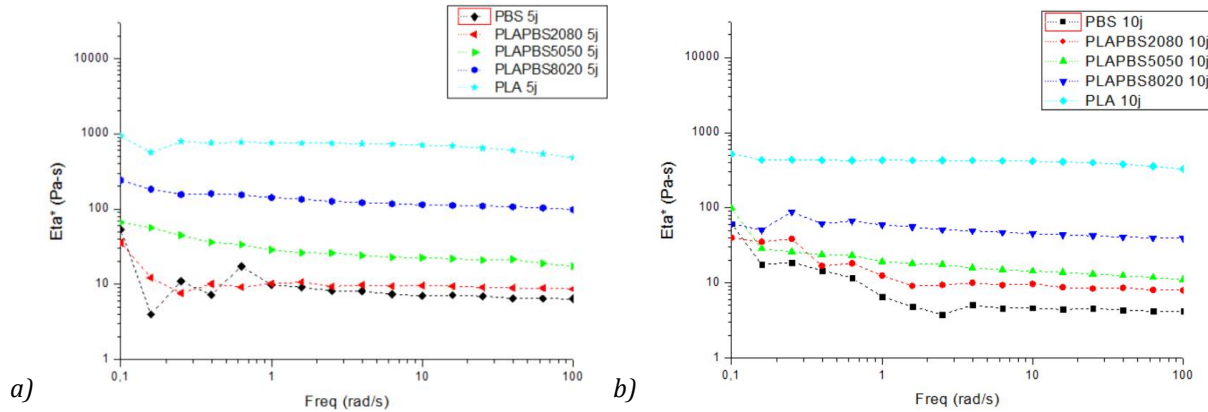
### **3. Rhéologie à l'état fondu**

La dégradation du PBS est rapide, une faible viscosité est atteinte dès les premiers jours en compost. Le module de la viscosité complexe des différents mélanges après 5 jours et 10 jours en compost est représenté sur les Figures IV-11.

Lors de la dégradation en compost, la viscosité complexe diminue pour tous les types d'échantillons. Il diminue avec le pourcentage de PLA présent dans le mélange.

$$\eta^*(\text{PLA}) > \eta^*(80/20) > \eta^*(50/50) > \eta^*(20/80) > \eta^*(\text{PBS})$$

Les mélanges aux ratios 80/20 et 20/80 qui ont des viscosités de départ proches, ne suivent pas la même évolution. Après 5 jours en compost, la viscosité du mélange 80/20 diminue faiblement alors que le mélange au ratio 20/80 présente une viscosité complexe semblable à celle de PBS.



Figures IV-11 : Viscosité complexe à 160°C des différents mélanges : a) après 5 jours en compost et b) après 10 jours en compost

Au vu des faibles viscosités mesurées et de la limite de mesure du rhéomètre, les représentations Cole Cole ne permettraient pas la détermination de la viscosité Newtonienne. Le module de viscosité complexe reste constant avec l'augmentation de fréquence  $\omega$ , dans ce cas particulier, il est possible de considérer le module de viscosité complexe comme égal à la viscosité Newtonienne.

$$\eta_0 = |\eta^*|_{\omega \rightarrow 0}$$

L'évolution du module de viscosité à 10 rad/s est représentée sur la Figure IV-12 a), ce qui permet d'avoir un aperçu de la diminution de la viscosité et donc de dégradation dans le compost sur un temps plus long. Après une vingtaine de jours en compost, la viscosité newtonienne tend vers des valeurs inférieures à 10 Pa.s pour l'ensemble des mélanges. Dans le cas du PBS pur, cette valeur de viscosité est atteinte plus rapidement alors que pour le PLA, cette valeur n'est même pas atteinte après 48 jours en compost. L'ajout de PBS au PLA permet de diminuer d'avantage la viscosité du matériau, ce qui limite sa durée d'utilisation. La Figure IV-12 b) offre une représentation différente de la cinétique de dégradation, avec le rapport des viscosités, la vitesse de dégradation est plus visible. L'ajout de PBS au PLA n'accélère pas la diminution de viscosité, elle diminue de la même façon pour tous les mélanges et le PLA seul. La plus faible viscosité des mélanges après dégradation est liée à leur plus faible viscosité de départ et non à une accélération de la dégradation engendré par l'ajout de PBS.

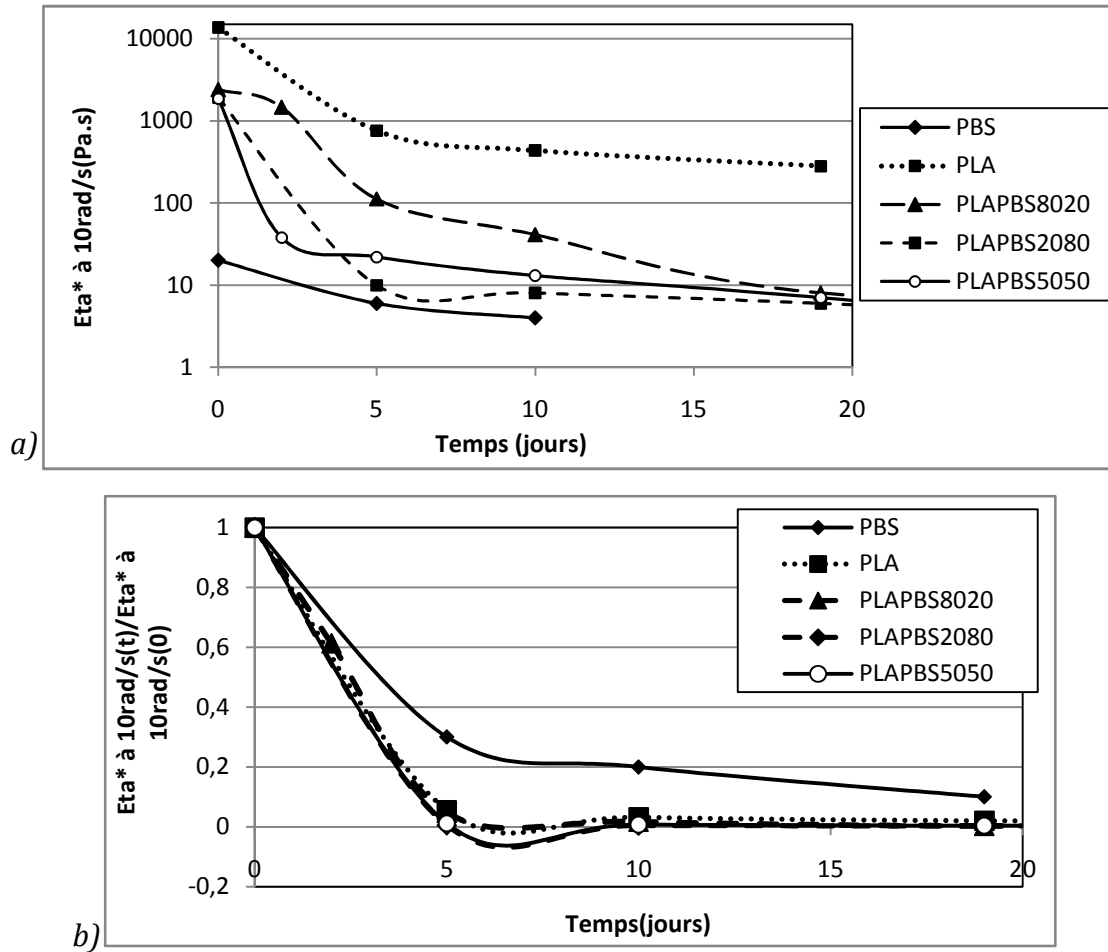


Figure IV-12 : Différentes représentations du module de viscosité à 10 rad/s déterminé à 160°C au cours de la dégradation des mélanges PLA/PBS en compost : a) évolution du module de viscosité en fonction du temps, b) évolution du rapport du module de viscosité sur le module de viscosité avant dégradation

Alors que le PLA reste à des viscosités élevées, la viscosité des mélanges diminue vers de faibles valeurs ce qui s'explique par la prédominance du comportement viscoélastique du PBS après dégradation. Celui-ci se comporte comme un liquide à cette température, les mélanges contenant 50% et 80% de PBS ont aussi un comportement proche de celui d'un liquide. La quantité de PLA qui est lui-aussi dégradé ne permet pas de contrebalancer cette perte de viscosité.

Même si avec les analyses calorimétriques, une dégradation est observée aussi bien dans les phases PLA que dans les phases PBS des mélanges, il est difficile de différencier grâce à la rhéologie la contribution et la dégradation de chacun des polymères.

## E. Conclusion

En plus des caractéristiques de départ, il est nécessaire de suivre l'évolution des propriétés lors de la photo-dégradation et la dégradation en compost du poly(butylène succinate). Ainsi, il a été possible d'observer que le PBS choisi avait une viscosité faible avant toute dégradation. Le photo-vieillessement a engendré des coupures de chaînes et une diminution de la viscosité, mais aussi des modifications des propriétés thermiques. De même, la dégradation en compost a entraîné une diminution de la viscosité complexe mais aussi une forte augmentation du taux de cristallinité dès les premiers jours dans le milieu. Lorsqu'il est dégradé, la composante élastique du module complexe du PBS diminue à tel point qu'elle devient négligeable, les coupures de chaînes sont si importantes qu'à 160°C, le PBS a alors un comportement viscoélastique proche de celui d'un liquide Newtonien.

Afin d'améliorer les propriétés de mise en œuvre, mais aussi les propriétés de biodégradation du PLA, il est mélangé au PBS. Les deux polymères mélangés ne sont pas miscibles comme le montre la présence de deux températures de transition vitreuse  $T_g$  et de deux températures de fusion  $T_f$ . Le PBS entraîne une augmentation de taux de cristallinité et une diminution de la température de fusion du PLA. Ces nouvelles propriétés offrent une meilleure résistance au photo-vieillessement du matériau.

Les mélanges aux ratios 80/20 et 20/80 ont une viscosité très proche. Lors du photo-vieillessement ces deux mélanges ont un comportement similaire qui est observé aussi bien au niveau des propriétés thermiques que des propriétés rhéologiques. Le mélange 50/50 a quant à lui un comportement plus proche de celui du PBS que les deux autres mélanges. Il présente des propriétés thermiques et cristallines qui évoluent dans le même sens.

Lors de la dégradation en compost de ces mélanges, des moisissures se développent à la surface des échantillons contenant du PBS. Pendant les premiers jours, la vitesse de dégradation augmente avec la quantité de PBS, mais la viscosité des différents mélanges converge vers une valeur proche de 1 après plus d'un mois en compost. Peu importe le ratio des deux polymères, les différents copolymères tendent vers des propriétés rhéologiques similaires à celle du PBS. Après dégradation, la viscosité du PLA diminue et le comportement viscoélastique du PBS prédomine sur celui du PLA.

En plus d'améliorer les propriétés du PLA, l'ajout du PBS permet l'obtention d'un matériau plus résistant aux effets du soleil, mais aussi plus favorable à la dégradation en compost. Afin de pouvoir affirmer de façon certaine que le matériau obtenu est plus biodégradable, des essais de biodégradation avec des mesures du taux de minéralisation sont nécessaires.





# **Chapitre V : Biodégradation d'un polymère non-biodégradable en présence de charges dégradantes**





Après s'être intéressée à la biodégradation de polymères « compostables », cette étude se tourne vers la biodégradation d'un polymère non-biodégradable : le polypropylène. Dans le contexte actuel, rendre tous les polymères biodégradables est un objectif écologique important. Le cas du polypropylène est particulier, puisqu'il est oxo-dégradable. Il est déjà possible de le fragmenter en présence de micro-organismes, néanmoins cette caractéristique fait débat. Le but ici est d'observer le caractère dégradant d'une charge « verte » qui pourrait par la dégradation préalable du polymère faciliter sa fragmentation et entraîner une diminution de la masse moléculaire permettant par la suite la bio-assimilation.

Les charges choisies sont des hydroxydes doubles lamellaires synthétisés au sein de l'ICCF. Ces HDL sont issus d'une synthèse par voie de chimie douce. Naturellement présents dans la nature, leur impact sur l'environnement est limité aussi bien lors de leur fabrication que lors de leur dégradation. Les possibilités de synthèse sont très variées, des feuillets de composition chimique très différents peuvent être obtenus. Ici, en plus de feuillets cationiques de structures basiques, du titane a été inséré à la structure HDL. L'ajout de ce cation tétravalent entraîne la formation d'oxyde de titane en surface des feuillets, pouvant potentiellement donner un caractère dégradant plus important aux charges.

Après avoir été caractérisés, les HDL sont ajoutés au polypropylène. Les mélanges obtenus sont caractérisés afin d'observer si le simple ajout de la charge entraîne une dégradation du polymère. La photo-dégradation et la biodégradation des mélanges sont ensuite étudiées.

## A. Caractérisation du polypropylène

### 1. Propriétés du polypropylène

Les principales propriétés du polypropylène utilisé sont données dans le Tableau V-1. L'enthalpie de fusion du polypropylène 100% cristallin  $\Delta H_m^0$  est de 207,1 J/g<sup>155</sup>.

	PP
Cristallinité	43%
Tg	-9°C
Tc	118°C
Tf	165°C

Tableau V-1 : Récapitulatif des propriétés du PP

## 2. Photo-dégradation du polypropylène

La photo-oxydation du polypropylène a déjà été largement étudiée. Elle est caractérisée par la formation d'acides carboxyliques <sup>156</sup>. La spectroscopie infrarouge permet de suivre l'augmentation de la concentration de ces composés.

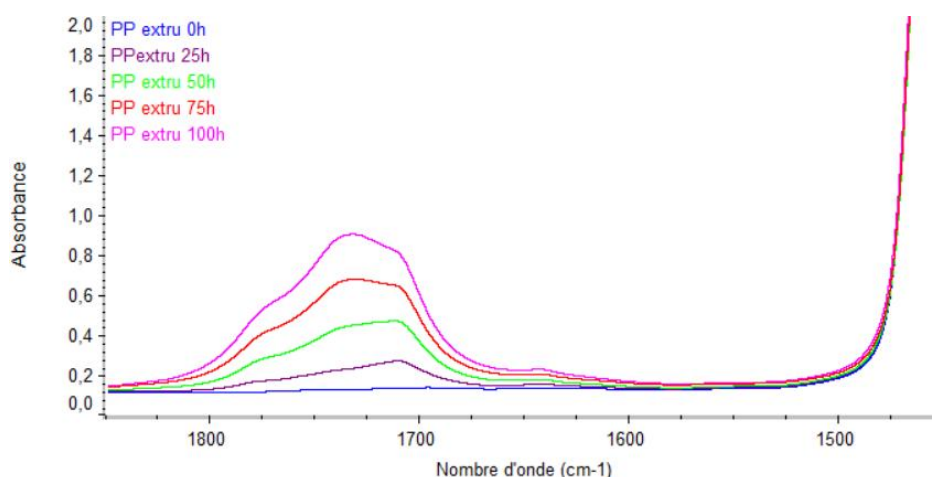


Figure V-1 : Spectres infrarouges du PP au cours du photo-vieillissement en SEPAP entre 1850 et 1450  $\text{cm}^{-1}$

Sur la Figure V-1, seul le domaine des carbonyles des spectres infrarouges est représenté. Plusieurs bandes d'absorption à 3450  $\text{cm}^{-1}$ , à 1720  $\text{cm}^{-1}$ , à 1735  $\text{cm}^{-1}$  et à 1780  $\text{cm}^{-1}$  apparaissent après 100 h d'irradiation. L'épaule de la bande carbonyle à 1780  $\text{cm}^{-1}$  correspond à la formation de lactones <sup>45</sup>. La bande à 1735  $\text{cm}^{-1}$  correspond à la vibration des groupes carbonyles des esters. Les bandes à 3450  $\text{cm}^{-1}$  et 1720  $\text{cm}^{-1}$  correspondent respectivement aux vibrations des groupements hydroxyles et à des vibrations C=O <sup>157</sup>, elles sont liées à la formation d'acides carboxyliques lors de la réaction de photo-oxydation du polypropylène. Par l'augmentation de l'intensité de ces bandes d'absorption, il est possible de suivre l'augmentation de la concentration des acides carboxyliques.

Alors que la spectrométrie infrarouge montre des effets de la photo-dégradation après seulement 50 heures d'irradiation, sur la Figure V-2, la rhéologie montre une forte diminution de la viscosité du polymère pendant ces 50 premières heures. Le mécanisme de photo-dégradation passe par différentes étapes et la formation d'acides carboxyliques fait partie des dernières. Grâce à la rhéologie, il est possible d'observer les coupures de chaînes engendrées lors des premières heures d'irradiation, mais dans ce cas, dès les 50 premières heures d'irradiation, le polymère atteint une viscosité aux limites de ce que peut mesurer le rhéomètre.

Ces deux techniques de caractérisation apportent des informations complémentaires. L'association des deux permet de suivre la dégradation du polypropylène sur une durée plus longue.

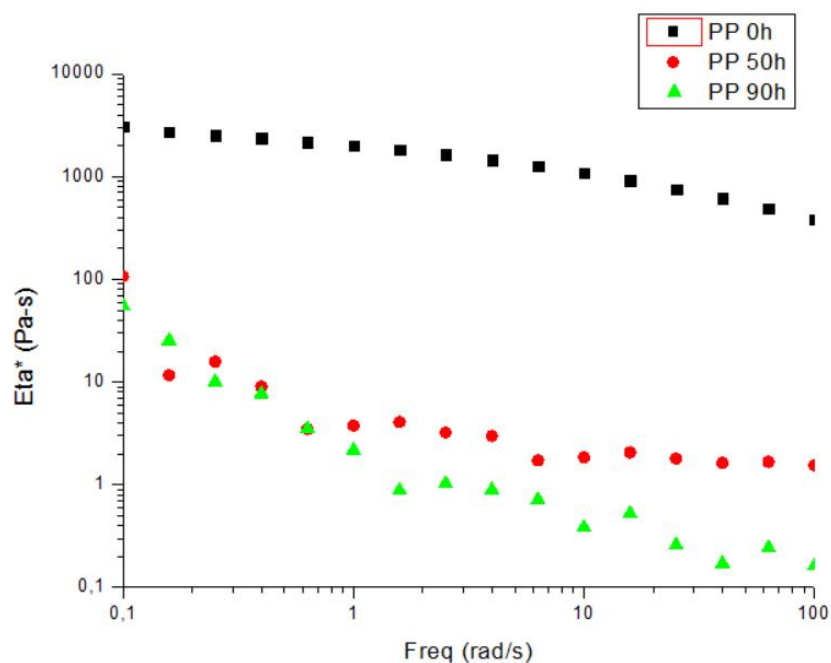


Figure V-2 : Evolution de la viscosité complexe à 180°C au cours du photo-vieillessement

## B. Caractérisation des HDL

Des HDL différents ont été synthétisés : certains avec des feuillets magnésium/fer et d'autres avec des feuillets magnésium/aluminium, et pour les deux types de feuillets certains avec ajout de titane et d'autres sans. En plus des différences de composition, différents temps de synthèse ont été envisagés.

Une synthèse des différents HDL préparés est présentée dans le Tableau V-2.

HDL	Avec ajout de titane	Synthèse	
		Temps d'ajout des précurseurs	Temps de mûrissement
$[\text{Mg}_2\text{Al}(\text{OH})_6](\text{CO}_3)_{1/2}$	Oui	3h	3h
		3h	15h
		1h	0h
	Non	3h	3h
		3h	15h
		1h	0h
$[\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{OH})_6](\text{CO}_3)_{1/2}$	Oui	3h	3h
		3h	15h
		1h	0h
	Non	3h	3h
		3h	15h
		1h	0h

*Tableau V-2: Les différents HDL synthétisés*

Avant d'être mélangés au polypropylène, les HDL sont caractérisés par différentes méthodes.

## 1. Diffraction des rayons X

Les phases synthétiques HDL ne représentent qu'un mode d'empilement rhomboédrique R-3m caractérisé par deux paramètres <sup>158</sup>:

Le paramètre de maille a représente la distance inter-cations dans le feuillet. Le paramètre de maille c représente trois fois la distance entre feuillets consécutifs.

### a) Feuillet magnésium/aluminium

Les diagrammes X des différents systèmes [Mg-Al] sont présentés sur la Figure V-3. Les pics sont bien résolus et intenses. Une structure lamellaire typique des HDL est observée pour les différents systèmes. La largeur à mi-hauteur des pics montre que plus le temps de mûrissement est long, plus le matériau est cristallin.

Le pic (110) est caractéristique de la distance intralamellaire et donc du paramètre de maille a. Le pic (003) caractérise la distance interlamellaire  $d_{001}$ . Les

paramètres de mailles  $a$  et  $c$  sont donnés dans le Tableau V-3 pour les différents systèmes. Ils sont déterminés à l'aide des équations suivantes <sup>159</sup>:

$$a = 2d(110)$$

$$c = d(003) + 2d(006) + 3d(009) = 3d(003)$$

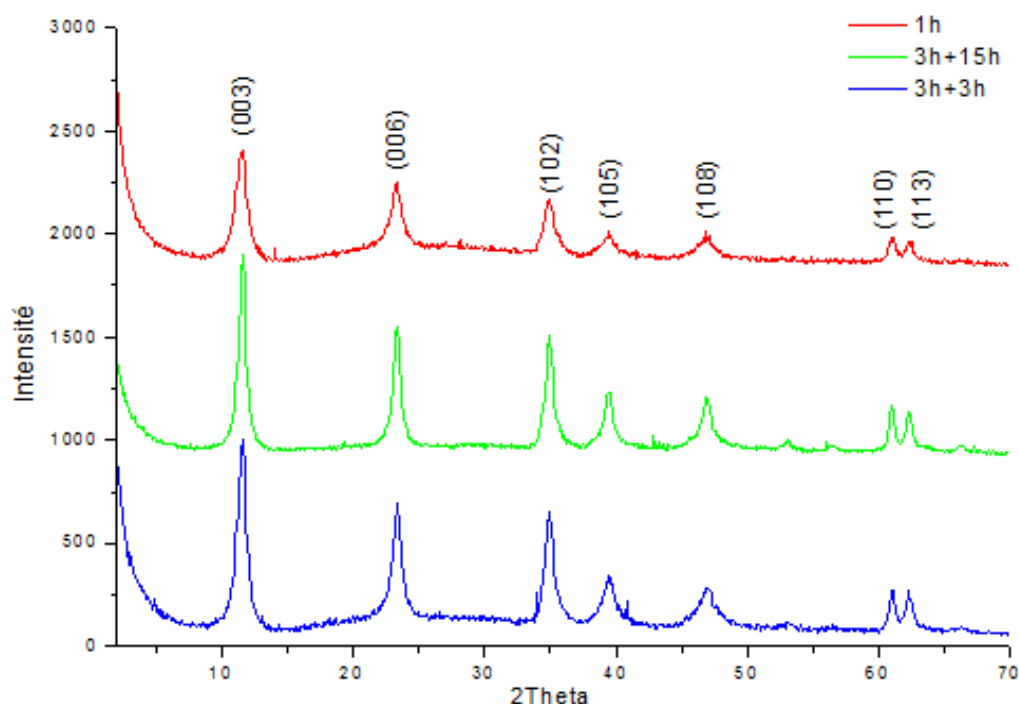


Figure V-3 : Diagrammes des systèmes [Mg-Al]

Le diagramme X du système [Mg-Al-Ti] synthétisé en suivant une phase d'ajout de 3 h et une phase de murissement de 3 h, est présenté sur la Figure V-4. L'ajout de titane n'enlève pas l'aspect lamellaire de la structure. La baisse très nette d'intensité de l'ensemble des pics de diffraction indique une diminution de la cristallinité du matériau lors de l'ajout de titane.

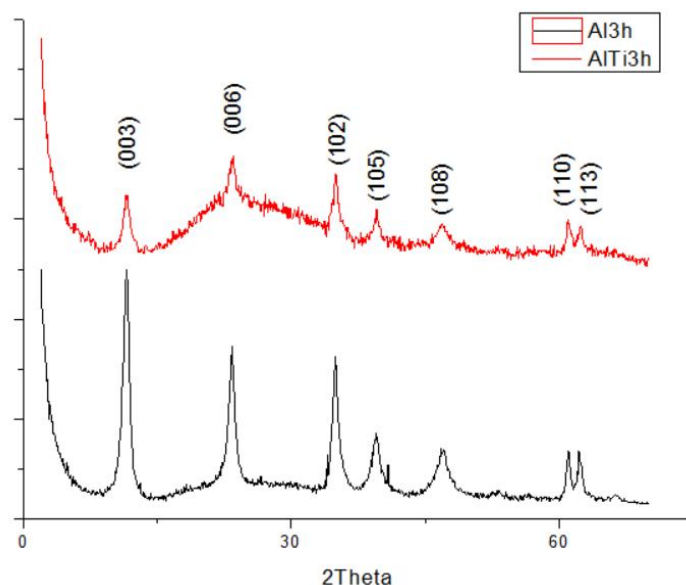


Figure V-4: Diagrammes X des systèmes  $[Mg-Al-Ti]$  et  $[Mg-Al]$

Le paramètre de maille  $a$  reste quasi constant avec l'ajout du titane. Il en va de même pour le paramètre de maille  $c$ . L'apparition d'oxyde en surface des feuillets pendant la réaction de co-précipitation, gêne l'empilement plaquettaire et contribue à une diminution des forces électrostatiques entre les feuillets en agissant comme un écrantage entre les feuillets.

HDL	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$d$ (Å)
MgAl 3h+3h	3,02	22,9	7,6
MgAl 3h+15h	3,04	22,9	7,6
MgAl 1h	3,04	22,9	7,6
MgAlTi 3h+3h	3,03	23	7,7
MgAlTi 3h+15h	3,04	23	7,7
MgAlTi 1h	3,03	23,1	7,7

Tableau V-3 : Evolution des paramètres  $a$ ,  $c$  et  $d$  pour les systèmes à base d'aluminium

L'augmentation du temps de murissement et la variation du temps d'ajout n'entraînent pas d'évolution des paramètres de mailles  $a$  et  $c$ . La distance interlamellaire reste quasiment identique dans les phases HDL préparées avec les cations  $Ti^{4+}$ .

#### b) Feuillets magnésium/fer

Les diagrammes X du système  $[Mg-Fe]$  et du système  $[Mg-Fe-Ti]$  sont présentés sur la Figure V-5. Dans les deux cas, ils ont été synthétisés en suivant une phase d'ajout de 3 h et une phase de murissement de 3 h. Malgré la substitution de l'ion aluminium par

un ion fer, une structure lamellaire typique des HDL est observée pour les différents systèmes y compris avec l'ajout de titane. Les paramètres de mailles  $a$  et  $c$  sont donnés dans le Tableau V-4 pour les différents systèmes. La baisse d'intensité de l'ensemble des pics de diffraction indique une diminution de la cristallinité du matériau lors de l'ajout de l'ion tétravalent.

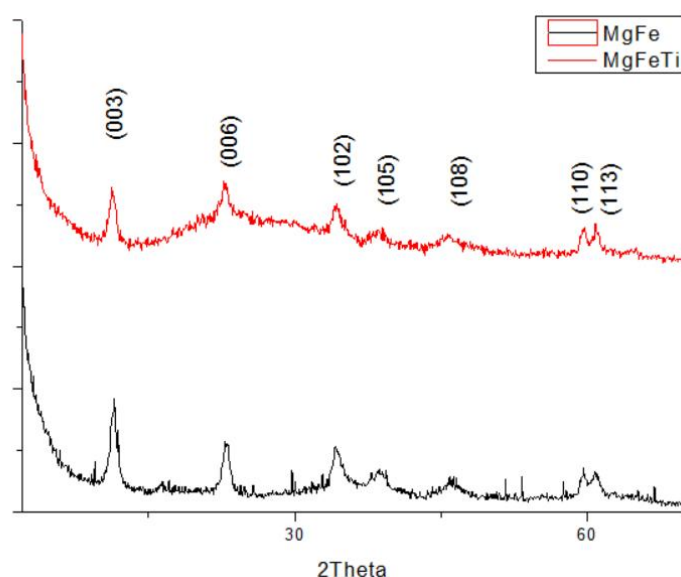


Figure V-5 : Diagrammes X du système  $[Mg-Fe]$  et du système  $[Mg-Fe-Ti]$

Le paramètre de maille  $a$  est quasiment constant avec l'ajout du titane. Il en va de même de la distance inter-feuillets  $d_{001}$ .

HDL	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$d$ (Å)
MgFe 3h+3h	3,10	23,1	7,7
MgFe 3h+15h	3,10	23,2	7,7
MgFe 1h	3,10	23,3	7,7
MgFeTi 3h+3h	3,11	23,5	7,8
MgFeTi 3h+15h	3,11	23,7	7,9
MgFeTi 1h	3,11	23,5	7,8

Tableau V-4 : Evolution des paramètres  $a$ ,  $c$  et  $d$  pour les systèmes à base de fer

De même que dans les systèmes cationiques à base d'aluminium, ni l'augmentation du temps de murissement ni le raccourcissement du temps d'ajout n'entraînent d'évolution des paramètres de mailles  $a$  et  $c$  dans les systèmes cationiques à base de fer. La distance interlamellaire reste quasiment semblable dans les HDL contenant du titane, peu importe le temps de synthèse.

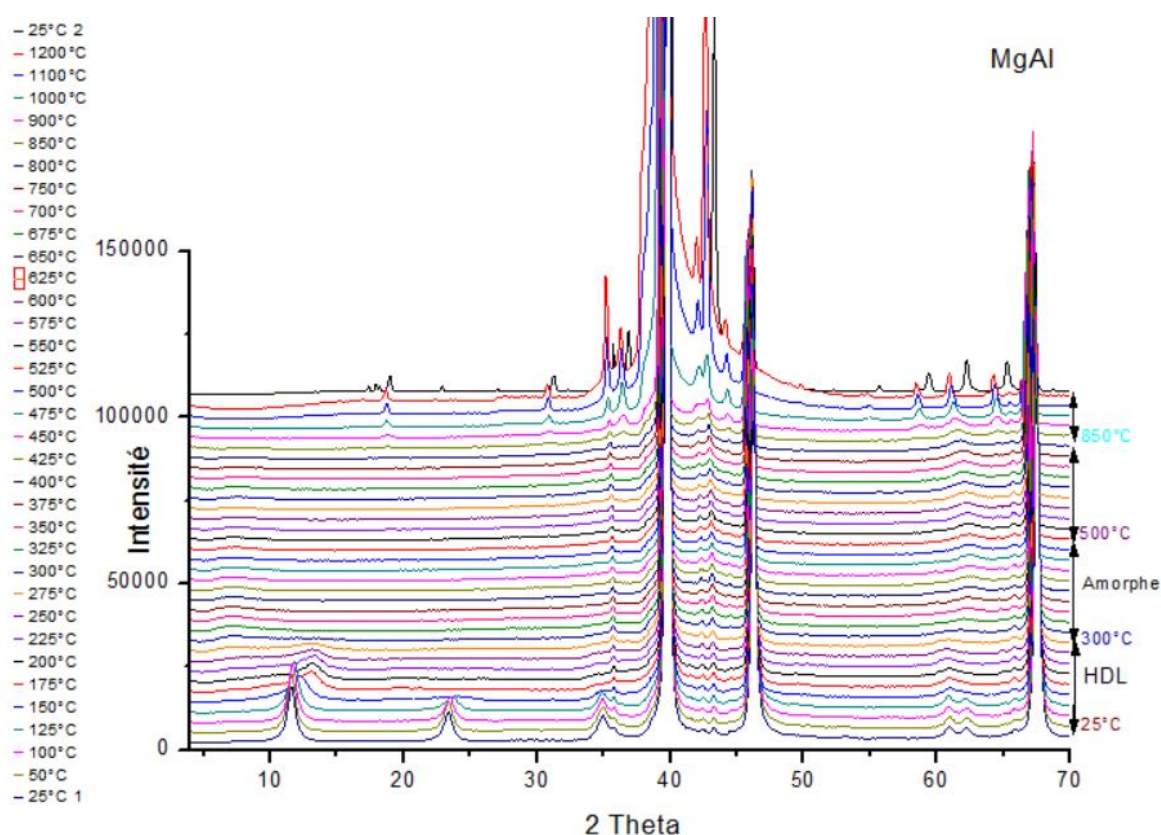


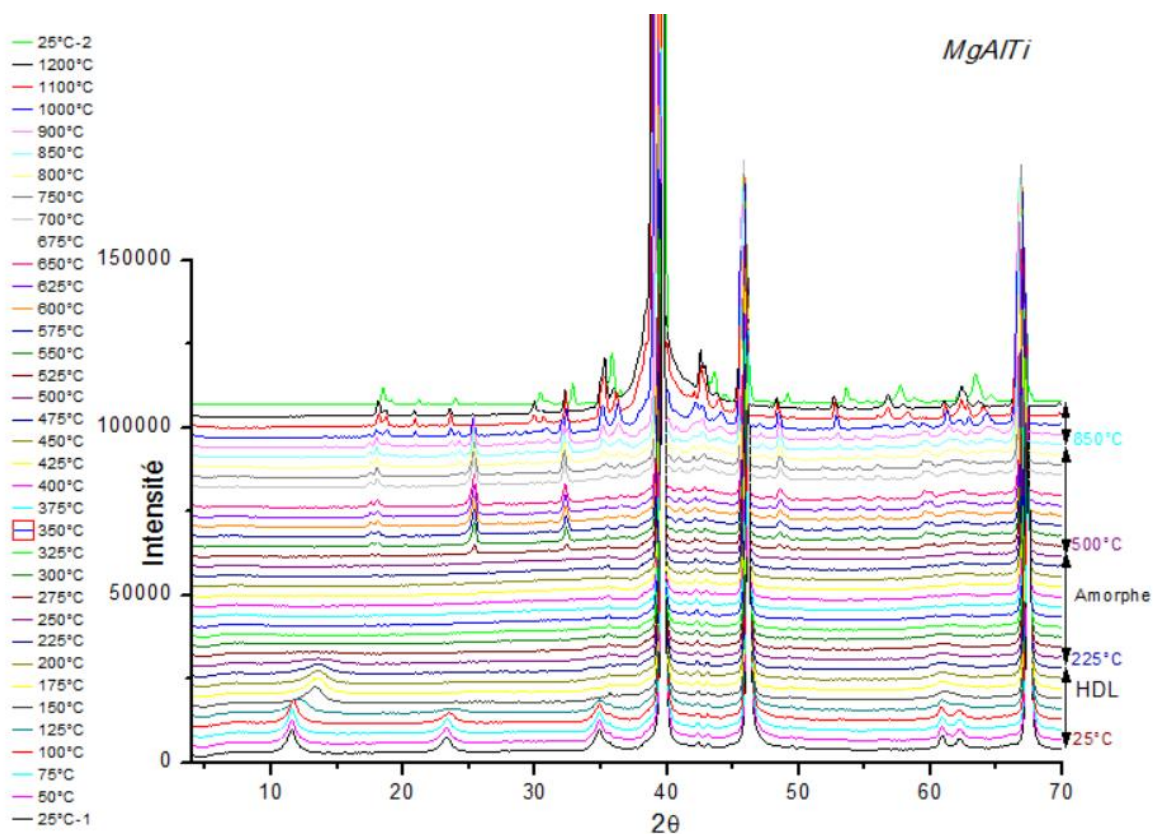
## 2. Diffraction des rayons X en température

Par la suite, il a été décidé de ne travailler qu'avec les HDL synthétisés en suivant une phase d'ajout de 3h suivie d'une phase de murissement de 3h.

### a) Feuilletés magnésium/aluminium

Sur les Figures V-6, sont représentés les diagrammes X en fonction de la température pour le système de composition [Mg-Al] et pour le système de composition [Mg-Al-Ti].





Figures V-6 : HTK des systèmes [Mg-Al] et [Mg-Al-Ti]

Pour le premier la structure lamellaire est maintenue jusqu'à 300°C. Pour le deuxième, elle n'est maintenue que jusqu'à 250°C ce qui met en évidence la faible stabilité du matériau par rapport au système [Mg-Al]. Le pic 003 se décale vers les angles plus élevés lorsque la température augmente au-dessus de 150°C, cela est dû à la contraction de la structure lamellaire suite à la perte de molécules d'eau <sup>160</sup>. Après retour à la température initiale, le composé de départ n'est pas réobtenu. Avec l'augmentation de la température, le matériau passe par une forme amorphe avant que de nouveaux oxydes apparaissent. Dans ces conditions de traitement, leur formation est irréversible, ce qui ne permet pas de reformer la structure initiale. Il est en revanche connu que la phase hydrotalcite [Mg-Al] puisse se reconstruire avec un traitement thermique après immersion dans une solution aqueuse <sup>161</sup>.

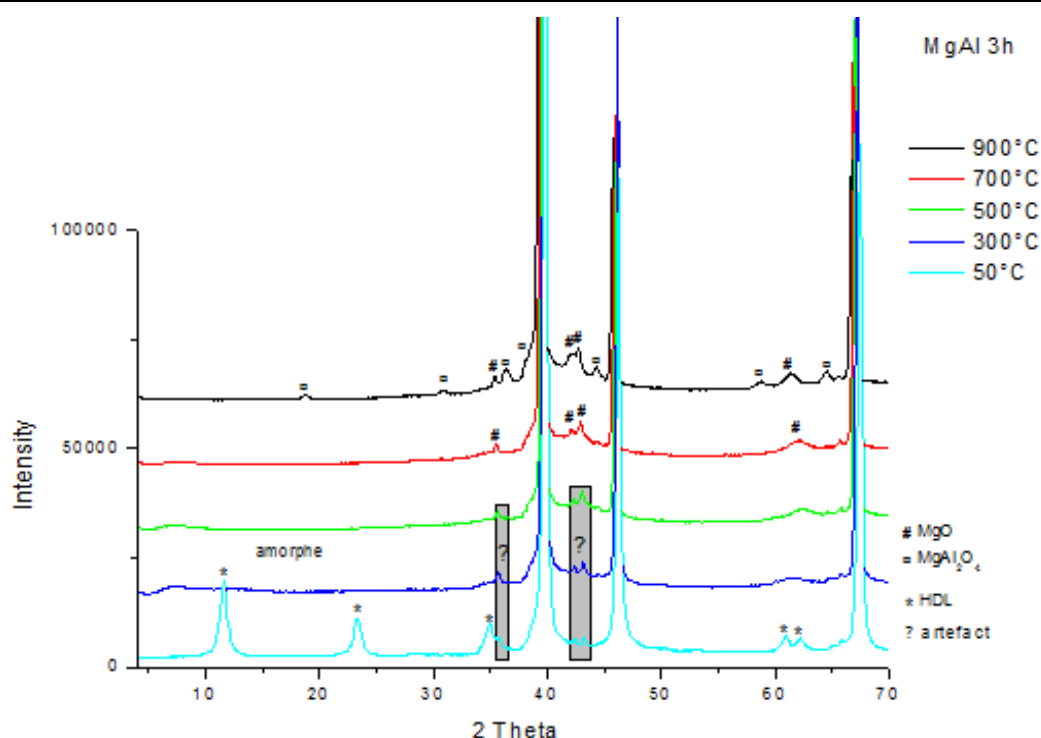


Figure V-7: Détails de l'HTK de  $[Mg_2Al(OH)_6](CO_3)_{1/2}$  : diagrammes X à 50°C, 300°C, 500°C, 700°C et 900°C

Dans le cas du système [Mg-Al], lors de la contraction de la structure suite à la perte d'eau, la distance interlamellaire passe de 7,64 à 6,65 Å. Avec l'augmentation de la température, le matériau amorphe cristallise. Des diffractogrammes à des températures spécifiques sont représentés sur la Figure V-7, il est possible de déterminer les nouveaux oxydes qui apparaissent au cours de la chauffe :

- MgO, l'oxyde de magnésium commence à faire son apparition dès 500°C et reste présent jusqu'à 1200°C <sup>162</sup>.
- $MgAl_2O_4$  est une forme spinelle qui se forme à haute température, à partir de 900°C <sup>163</sup>.

Les trois raies très intenses correspondent aux raies de diffraction du platine métallique qui compose le ruban sur lequel est placé l'échantillon. Les raies grisées signalées par un point d'interrogation correspondent à un composé résiduel présent sur le ruban de platine. Ces artefacts se retrouvent sur tous les diffractogrammes réalisés en HTK.

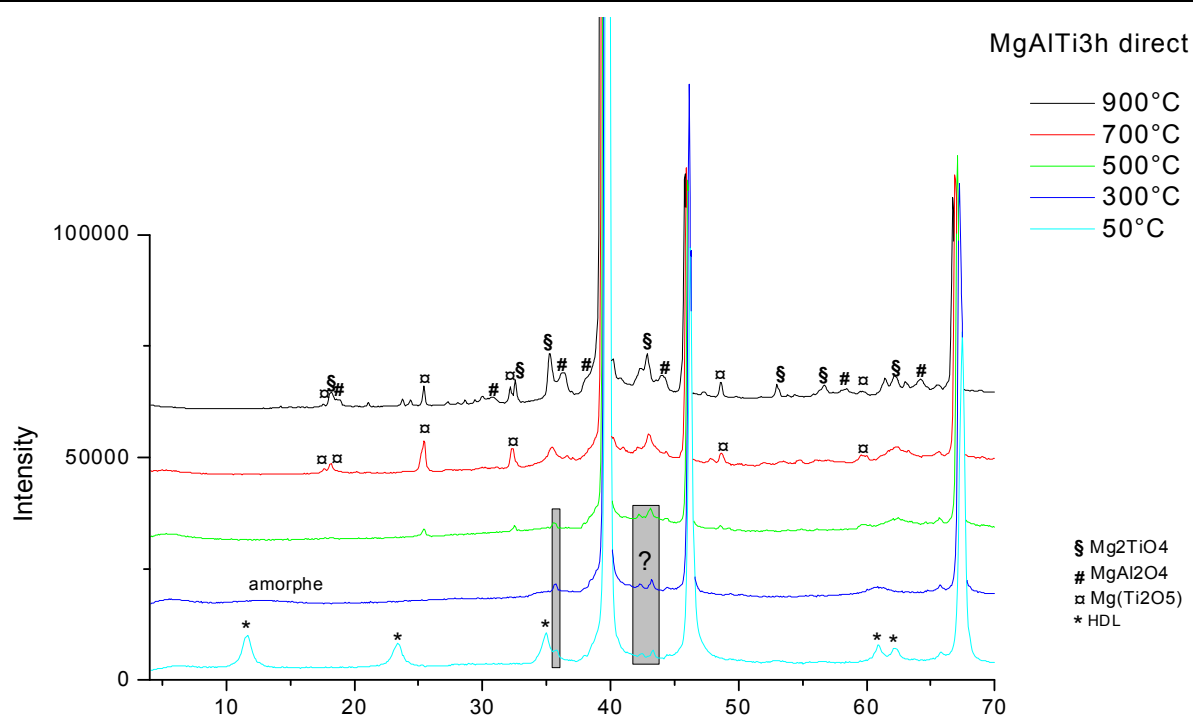


Figure V-8 : Détails de l'HTK de  $[Mg_2Al(OH)_6](CO_3)_{1/2} + TiO_2$  : diagrammes X à 50°C, 300°C, 500°C, 700°C et 900°C

Dans le cas du système [Mg-Al-Ti], lors de la contraction de la structure suite à la perte d'eau, la distance interlamellaire passe de 7,84 à 6,53 Å. Avec l'ajout de titane, la distance d est plus importante, mais cela conduit aussi à une contraction plus importante du matériau. Avec l'augmentation de la température, le matériau amorphe cristallise. Des diffractogrammes à des températures spécifiques sont représentés sur la Figure V-8, il est possible de déterminer les nouveaux oxydes qui apparaissent au cours de la chauffe :

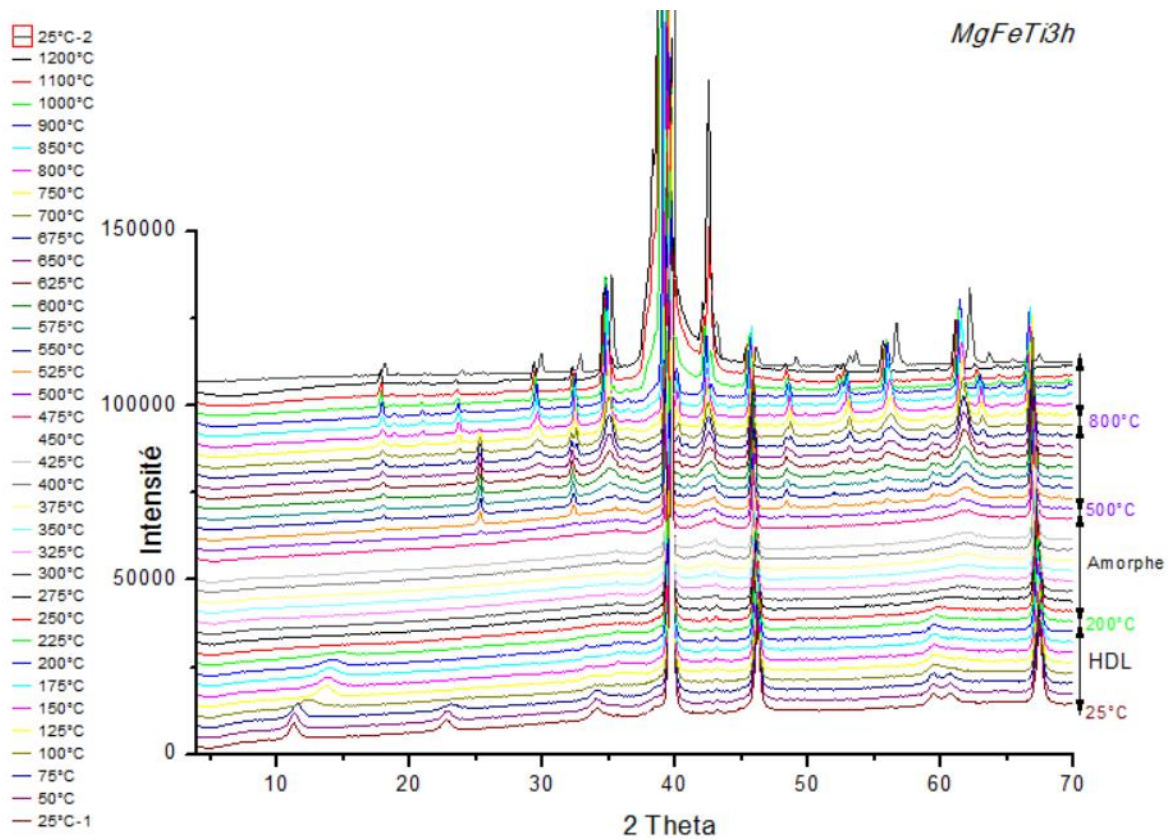
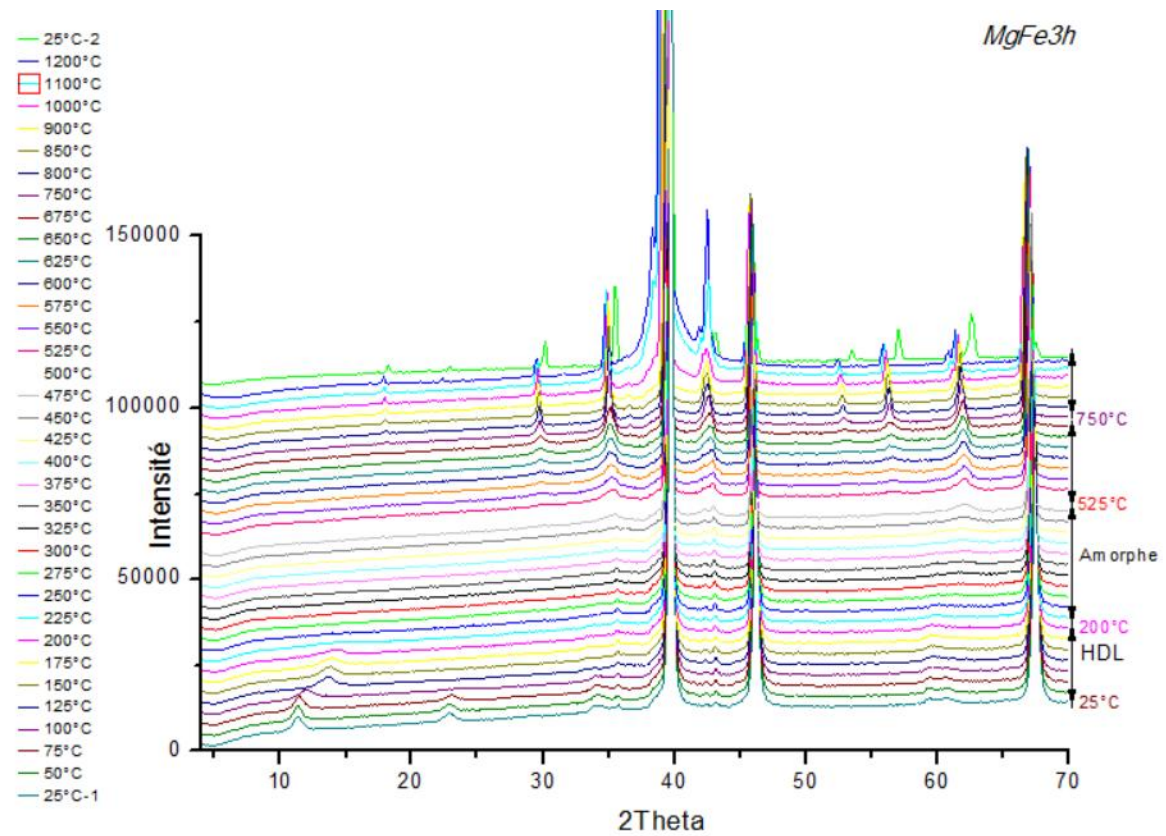
- $MgAl_2O_4$  phase de type spinelle
- $Mg_2TiO_4$ , phase de type spinelle inverse
- $Mg(Ti_2O_5)$

Le dioxyde de titane ne se retrouve pas sous forme rutilé ou anatase. Il est combiné avec du magnésium et de l'oxygène.

#### b) Feuilletés magnésium/fer

Sur les Figures V-9, sont représentés les diagrammes X en fonction de la température pour le système de composition [Mg-Fe] et pour le système de composition [Mg-Fe-Ti].





Figures V-9 : HTK des systèmes [Mg-Fe] et [Mg-Fe-Ti]

Contrairement aux systèmes à base d'aluminium, la présence de titane n'entraîne pas d'instabilité. A une centaine de degrés, la perte de molécules d'eau entraîne la contraction de la structure lamellaire et le pic (003) se décale vers les angles plus élevés. Les deux formes d'HDL perdent leur structure lamellaire à 200°C pour devenir amorphe. Lors de la chauffe, la formation non réversible d'oxyde ne permet pas la reformation de la structure HDL lors du refroidissement à la température initiale.

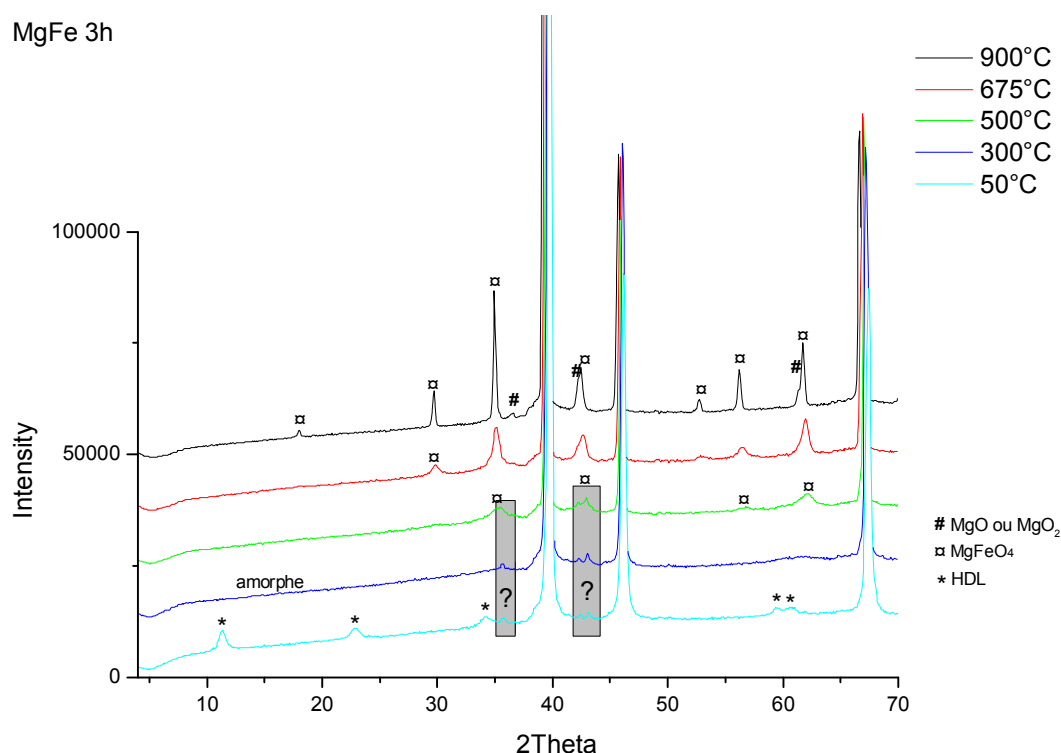


Figure V-10 : Détails de l'HTK de  $[Mg_2Fe(OH)_6](CO_3)_{1/2}$  : diffractogrammes à 50°C, 300°C, 500°C, 675°C et 900°C

Dans le cas du système [Mg-Fe], lors de la contraction de la structure suite à la perte d'eau, la distance interlamellaire passe de 7,71 à 6,26 Å. Avec l'augmentation de la température, le matériau amorphe cristallise. Des diffractogrammes à des températures spécifiques sont représentés sur la Figure V-10, il est possible de déterminer les nouveaux oxydes qui apparaissent au cours de la chauffe :

- MgO, l'oxyde de magnésium commence à faire son apparition dès 500°C et reste présent jusqu'à 1200°C.
- $MgFe_2O_4$ , phase de type spinelle.

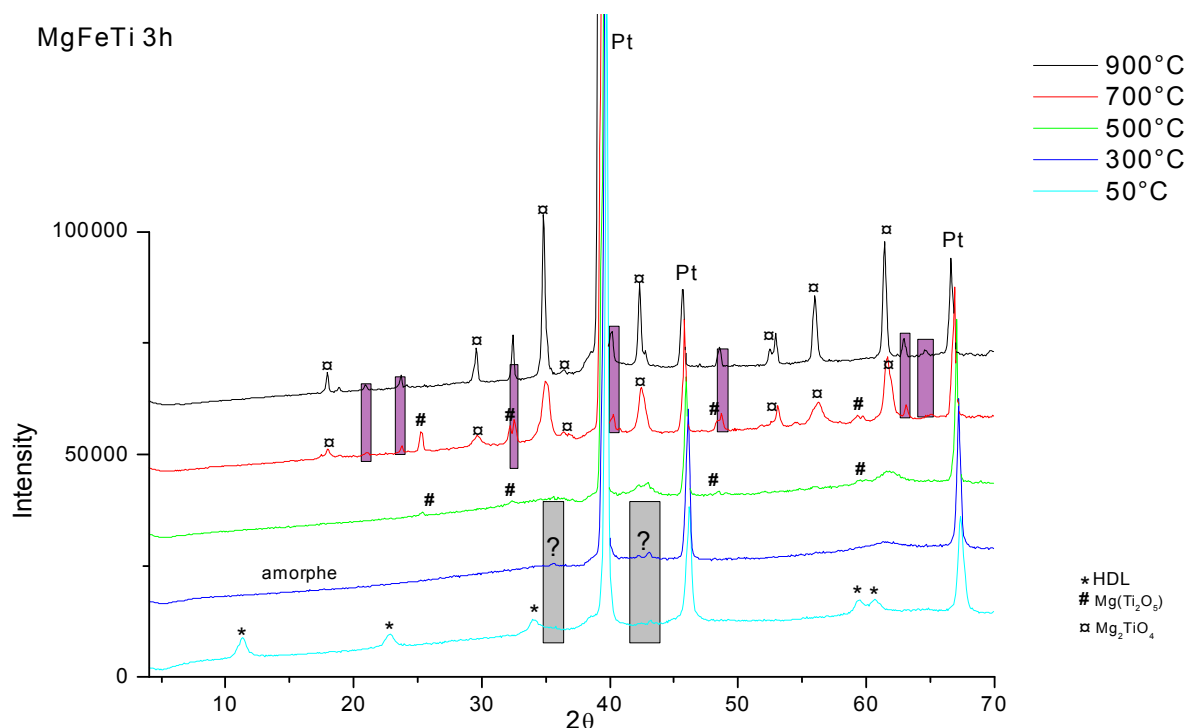


Figure V-11 : Détails de l'HTK de  $[Mg_2Fe(OH)_6](CO_3)_{1/2} + TiO_2$  : diffractogrammes à 50°C, 300°C, 500°C, 700°C et 900°C

Dans le cas du système [Mg-Fe-Ti], lors de la contraction de la structure suite à la perte d'eau, la distance interlamellaire passe de 7,81 à 6,07 Å. De même que pour le système [Mg-Al], la perte d'eau entraîne une contraction plus importante en présence de titane. Avec l'augmentation de la température, le matériau amorphe cristallise. Des diffractogrammes à des températures spécifiques sont représentés sur la Figure V-11, il est possible de déterminer les nouveaux oxydes qui apparaissent au cours de la chauffe : la phase de type spinelle inverse  $Mg_2TiO_4$  et  $Mg(Ti_2O_5)$ . Ces deux composés sont aussi présents dans le système [Mg-Al-Ti] à haute température.

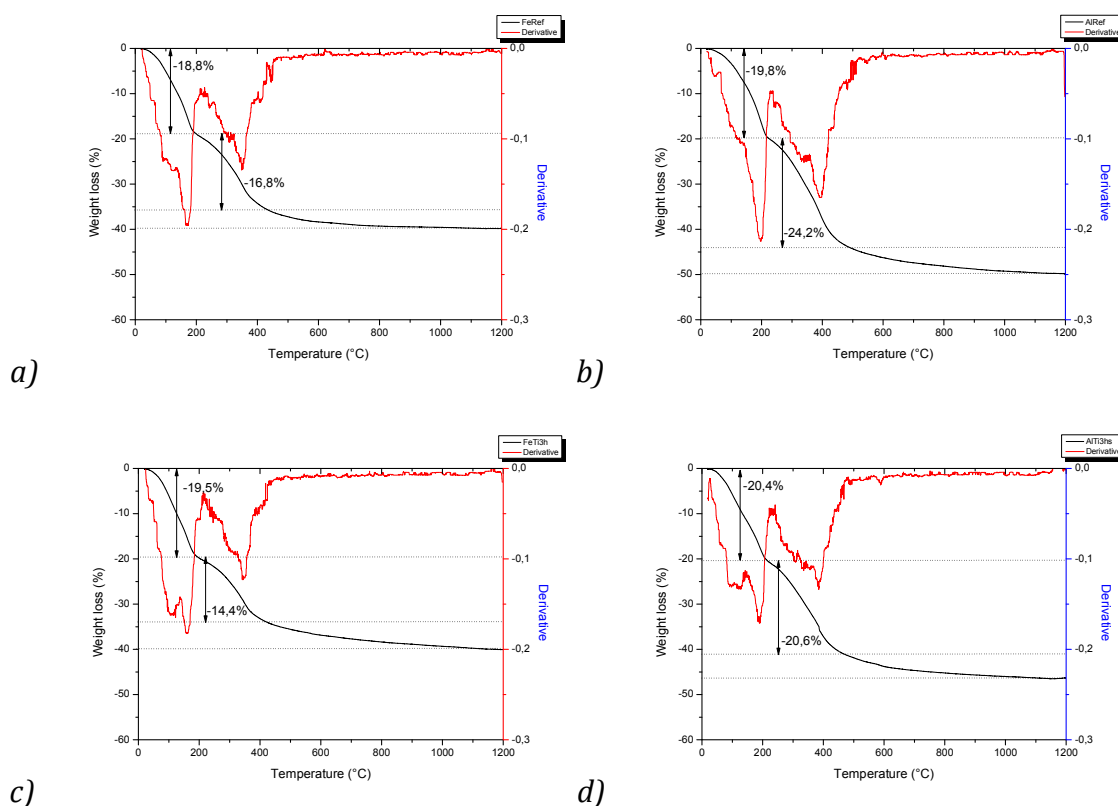
### 3. Analyse thermogravimétrique

Les différents thermogrammes et les signaux dérivés ATG correspondants sont visibles sur les Figures V-12.

Deux étapes endothermiques de pertes de masse sont observées <sup>164</sup>:

- La première démarre de la température ambiante jusqu'à 200°C, elle correspond à la perte des molécules d'eau sur la surface du matériau et entre les cristallites.

- La seconde concerne la déshydroxylation et la décomposition des anions carbonates. Elle s'achève vers 350°C.



Figures V-12 : Thermogrammes et signaux dérivés correspondants des différents systèmes cationiques :a) [Mg-Fe] ; b)[Mg-Al] ; c) [Mg-Fe-Ti] ; d)[Mg-Al-Ti]

La perte de masse totale à 1000°C représente entre 40 et 50% de la composition initiale. La perte de masse liée au départ des molécules d'eau représente 20% de la masse totale :

- dans le cas des HDL sans titane, cela représente environ 3 moles d'eau pour une mole d'HDL.
- dans le cas des HDL avec titane, cela représente 4 moles d'eau pour une mole d'HDL.

Représenté sur la Figure V-13, le signal dérivé présente deux pics bien distincts. Leur position dépend de la composition cationique des HDL ce qui met en évidence le fait que la présence de titane semble faciliter le départ des molécules d'eau et la décomposition des anions carbonates. Les systèmes à base de fer présentent des températures de décomposition plus faibles que ceux à base d'aluminium et sont donc moins stables que ces derniers.



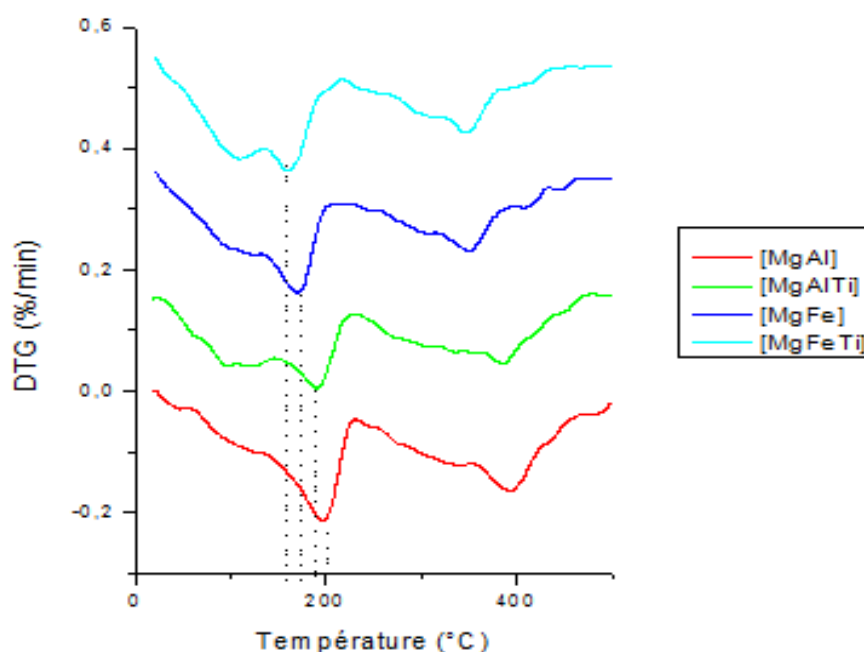


Figure V-13 : Signal dérivée pour les systèmes cationiques de différentes compositions

## C. Mélanges avec le polypropylène.

Le polypropylène et les HDL sont mélangés par malaxage à 180°C dans un micro-compounder. Les HDL sont ajoutés à hauteur de 5% en masse dans la matrice polymère. Au vu de la quantité d'HDL différents, seuls seront utilisés les HDL issus d'une synthèse avec 3 heures d'ajout de précurseurs et 3 heures de murissement.

### 1. Analyses calorimétriques

L'ajout des HDL n'a pas d'effets majeurs sur les propriétés thermiques du mélange. La température de fusion  $T_f$  et la température de cristallisation  $T_c$  restent inchangées quel que soit l'HDL ajouté.

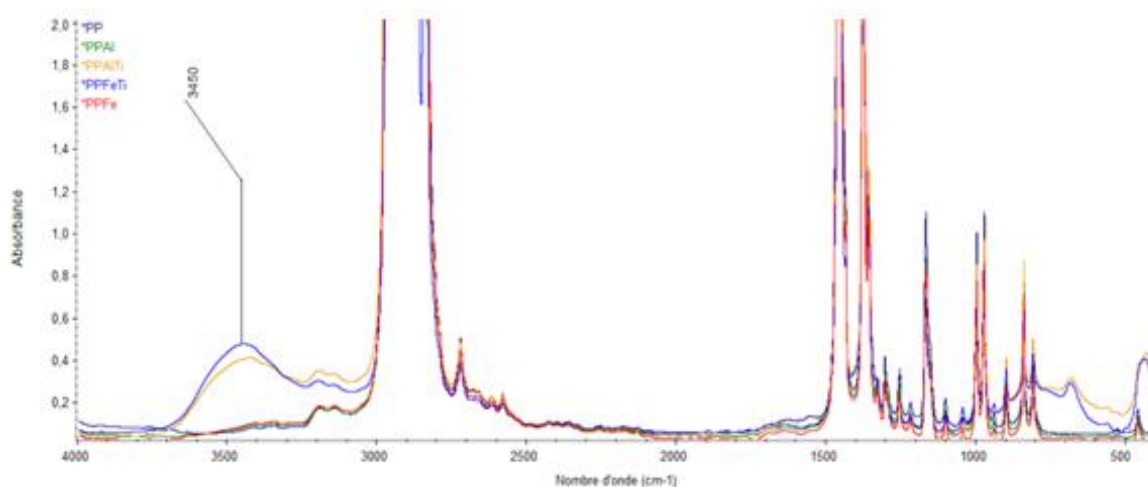
Mélanges	Taux de cristallinité
PP seul	34%
PP+[Mg <sub>2</sub> Al(OH) <sub>6</sub> ](CO <sub>3</sub> ) <sub>1/2</sub>	42%
PP+([Mg <sub>2</sub> Al(OH) <sub>6</sub> ](CO <sub>3</sub> ) <sub>1/2</sub> +TiO <sub>2</sub> )	47%
PP+[Mg <sub>2</sub> Fe(OH) <sub>6</sub> ](CO <sub>3</sub> ) <sub>1/2</sub>	44%
PP+([Mg <sub>2</sub> Fe(OH) <sub>6</sub> ](CO <sub>3</sub> ) <sub>1/2</sub> +TiO <sub>2</sub> )	38%

*Tableau V-5 : Taux de cristallinité des différents mélanges PP+HDL*

Cependant la cristallinité de la matrice évolue. Dans le Tableau V-5, le taux de cristallinité augmente lors de l'ajout d'HDL. La charge joue le rôle d'agent de nucléation qui entraîne la formation de nouvelles cristallites <sup>165</sup>.

Dans le cas du système à base d'aluminium, la présence d'oxyde de titane entraîne une augmentation de la cristallinité alors que dans le cas du système à base de fer, cela engendre une diminution.

## 2. Spectroscopie Infrarouge



*Figure V-14 : Spectres infrarouges du PP seul et des différents mélanges PP/HDL*

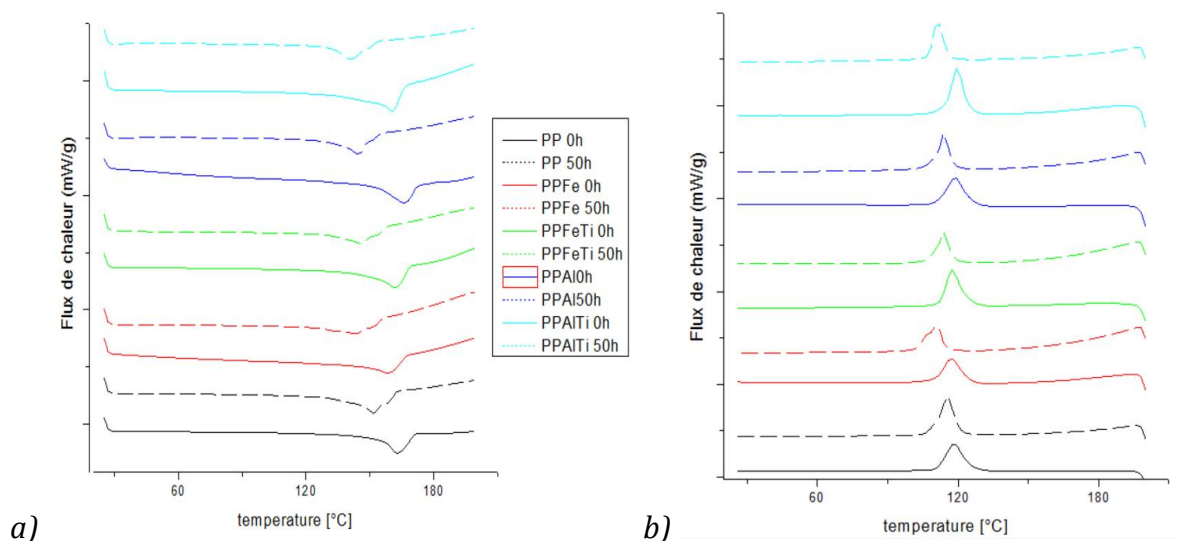
Sur la Figure V-14, aucune différence notable n'apparaît entre le PP seul et les mélanges avec les HDL de composition cationique [MgAl] et [MgFe]. Pour les mélanges contenant du titane, une bande à 3450 cm<sup>-1</sup> apparaît, elle correspond à la bande de valence d'une liaison oxygène-hydrogène. Cette bande est caractéristique des fonctions alcools et de l'eau. Comme cela a déjà été observé par les analyses thermogravimétriques des HDL, la présence de titane entraîne une plus importante

quantité d'eau dans les charges, il est normal de retrouver une plus forte quantité d'eau dans les mélanges obtenus avec ce type de charges.

## D. Photo-dégradation

Après obtention des mélanges du PP avec les phases HDL par extrusion, des films sont obtenus par pressage à chaud à 180°C. Après vérification que ces différentes étapes de mise en œuvre en température n'aient pas engendré de dégradation thermique, il est alors possible d'étudier le photo-vieillessement de ces films.

### 1. Analyses calorimétriques



Figures V-15 : DSC des mélanges PP/HDL avant et après 50h de photo-vieillessement :

*a/ première chauffe ; b /refroidissement*

Comme il est possible de l'observer sur les Figures V-15, le photo-vieillessement influence les propriétés thermiques du polymère. L'irradiation UV pendant 50h en SEPAP entraîne une diminution de la température de fusion  $T_f$  et de la température de cristallisation  $T_c$  de 10 à 15°C. Cette diminution des températures  $T_f$  et  $T_c$  sont liées au mécanisme de coupures de chaînes qui a lieu pendant la photo-dégradation. La présence d'HDL avec titane entraîne une plus forte diminution de ces températures, soulignant une plus importante dégradation du matériau polymère avec ce type de charge.

Mélanges	Taux de cristallinité	Taux de cristallinité après 50h d'irradiation
PP seul	34%	52% ↗
PP+[Mg <sub>2</sub> Al(OH) <sub>6</sub> ](CO <sub>3</sub> ) <sub>1/2</sub>	42%	51% ↗
PP+([Mg <sub>2</sub> Al(OH) <sub>6</sub> ](CO <sub>3</sub> ) <sub>1/2</sub> +TiO <sub>2</sub> )	47%	33% ↘
PP+[Mg <sub>2</sub> Fe(OH) <sub>6</sub> ](CO <sub>3</sub> ) <sub>1/2</sub>	44%	41% ↘
PP+([Mg <sub>2</sub> Fe(OH) <sub>6</sub> ](CO <sub>3</sub> ) <sub>1/2</sub> +TiO <sub>2</sub> )	38%	32% ↘

*Tableau V-6 : Taux de cristallinité des différents mélanges PP+HDL avant et après 50h de photo-vieillessement.*

L'évolution du taux de cristallinité est résumée dans le Tableau V-6. Le polypropylène seul cristallise au cours de la photo-dégradation. Les molécules formées au cours de cette réaction se réorganisent et forment des cristaux dans la phase amorphe, il est alors question de chemi-cristallisation <sup>166</sup>. Dans le cas des mélanges avec les HDL, une diminution du taux de cristallinité est observable, liée à une plus importante dégradation du matériau. Pour le système [Mg-Al], le taux de cristallinité augmente, l'ion Al<sup>3+</sup> a un caractère photo-catalytique moins important que l'ion Fe<sup>3+</sup> ce qui entraînent une réaction de photo-oxydation moins importante<sup>167</sup>. La présence de titane engendre une plus importante diminution, ce qui confirme le caractère plus dégradant de ce type de charge.

## 2. Rhéologie à l'état fondu

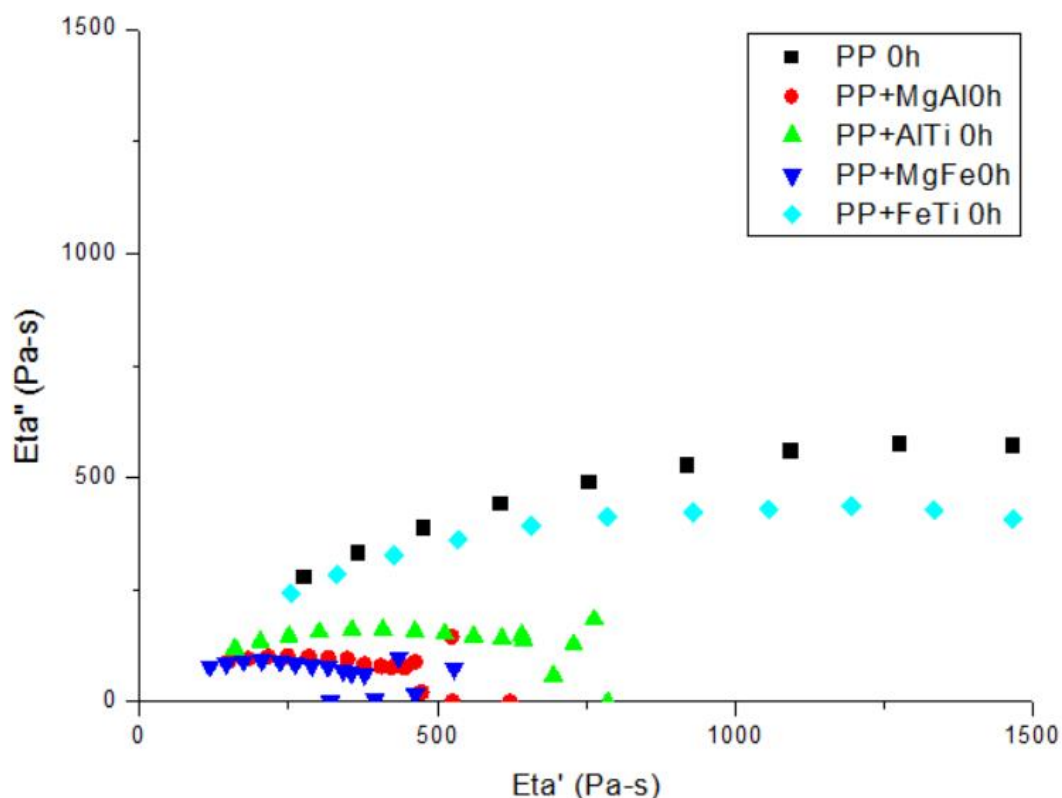


Figure V-16 : Représentation Cole-Cole à 180°C des différents mélanges PP+HDL

Avant même d'irradier les échantillons, une dégradation du matériau est engendrée par l'ajout des HDL. Sur les diagrammes Cole-Cole de la Figure V-16, une forte diminution de la viscosité newtonienne est visible. L'ajout de l'HDL a un effet dégradant sur le polymère. Seul le système cationique [Mg-Fe-Ti] semble n'avoir qu'un faible effet dégradant.

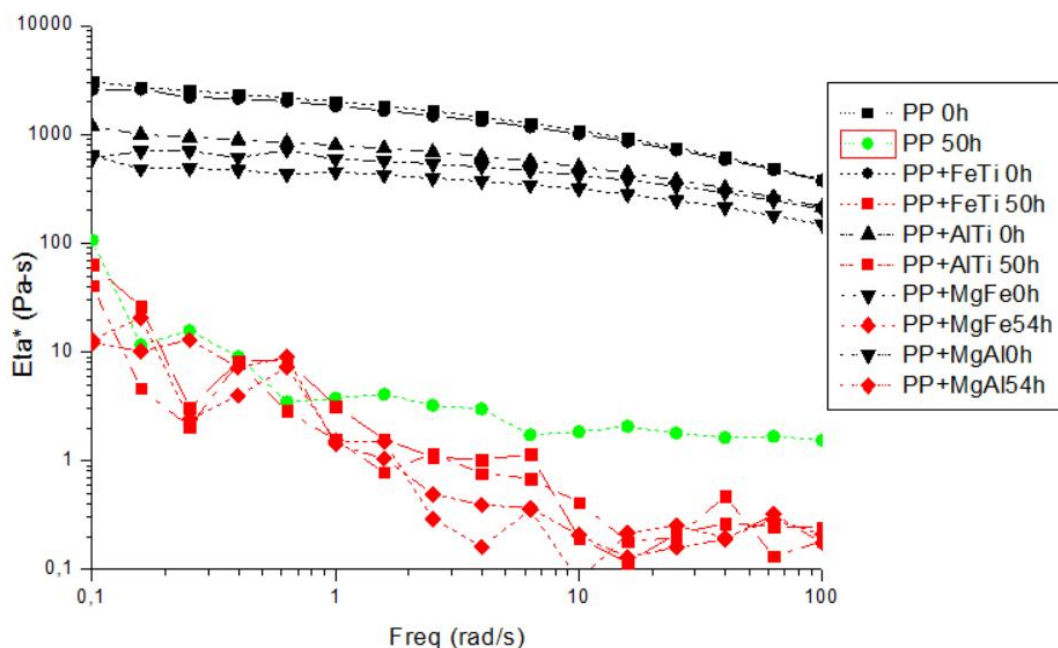


Figure V-17 : Evolution de la viscosité complexe des différents mélanges PP+HDL avant et après 50h de photo-vieillessement.

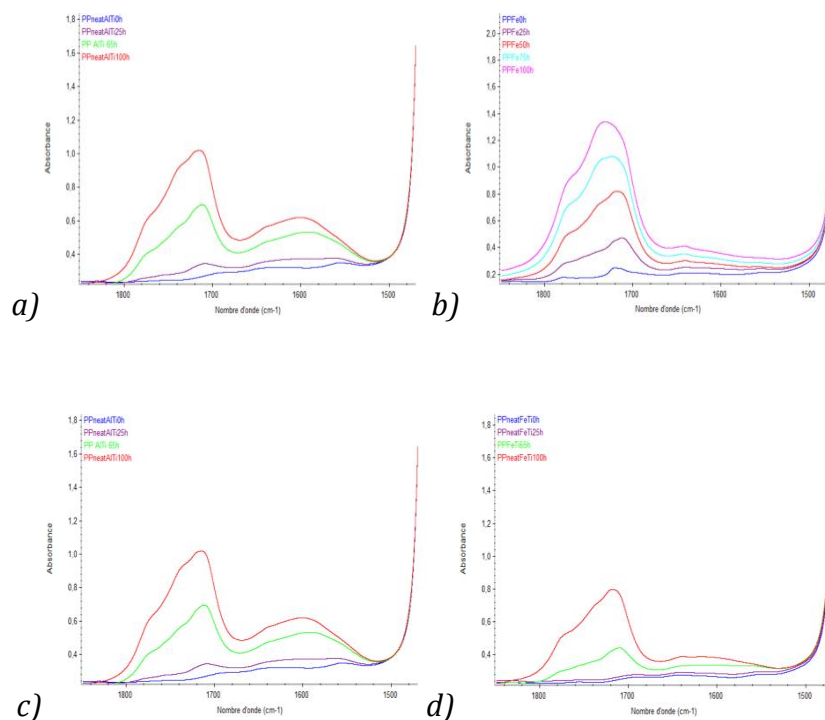
Après 50h de photo-vieillessement, la viscosité est très faible pour tous les mélanges. Peu importe l'HDL, le comportement viscoélastique est le même après 50h en SEPAP. L'ajout de nanocharges d'argile comme les HDL accentue l'effet dégradant des UV sur le polypropylène <sup>168</sup>.

Un essai avec seulement 2,5% de charge a montré un effet moins dégradant de la charge. Après 50h, une viscosité semblable à celle du PP seul est atteinte. Pour atteindre un module de viscosité complexe aussi faible que pour les mélanges contenant 5% d'HDL, un temps d'irradiation d'au moins 90h est nécessaire.

### 3. Spectroscopie Infrarouge

Sur les spectres infrarouges IR des mélanges présentés dans les Figures V-18, une bande d'absorption à  $1720\text{ cm}^{-1}$  avec un épaulement à  $1780\text{ cm}^{-1}$  apparaît au cours de l'irradiation. Comme lors du photo-vieillessement du PP seul, elles sont respectivement associées aux acides carboxyliques et aux lactones produites lors de la réaction de photo-oxydation. Dans le cas des mélanges avec les HDL à base d'aluminium, une bande à  $1600\text{ cm}^{-1}$  apparaît au cours du vieillissement. Les acides formés pendant la réaction de photo-oxydation sont dans l'environnement basique apporté par les groupements

hydroxyles des HDL, ce qui permet la formation de carboxylates et donc l'apparition de cette bande à  $1600\text{cm}^{-1}$ <sup>169</sup>.



Figures V-18 : Spectres infrarouges des mélanges PP/HDL au cours du photo-vieillessement en SEPAP entre  $1850$  et  $1450\text{ cm}^{-1}$  : a) PP+[MgAl] ; b) PP+[MgFe] ; c) PP+[MgAlTi] ; d) PP+[MgFeTi]

La Figure V-19 représente l'augmentation d'intensité de la bande à  $1710\text{ cm}^{-1}$  et donc l'augmentation de la concentration en acide carboxylique. L'absorption de cette bande augmente progressivement au cours de l'irradiation des échantillons. Les mélanges avec les HDL présentent une augmentation plus importante de la bande étudiée, ils se dégradent plus rapidement que le PP seul. Alors qu'avec la rhéologie, on observe que la viscosité décroît trop rapidement pour pouvoir distinguer une différence de comportement entre les différents mélanges, la spectroscopie infrarouge permet d'identifier des cinétiques de photo-oxydation différentes en fonction des HDL utilisés.

Ce ne sont pas les HDL avec un système cationique contenant du titane qui engendrent une dégradation plus rapide. En effet, contrairement aux résultats attendus, la production d'acides carboxyliques est plus importante pour les mélanges sans titane. Avec l'ajout de titane dans les HDL, de l'oxyde de titane est formé en surface des feuillets. D'après les analyses DRX vues précédemment, cet oxyde n'est présent que sous forme amorphe, il n'a pas d'effet photo-catalytique comme peut en avoir la forme rutile ou

anatase. De plus en recouvrant la surface des feuillets, la matrice polymère est alors plus en contact avec la charpente HDL et ainsi moins en contact avec la matrice ce qui limite leur pouvoir dégradant. Un effet antagoniste entre l'oxyde de titane et les feuillets HDL ne peut être exclu.

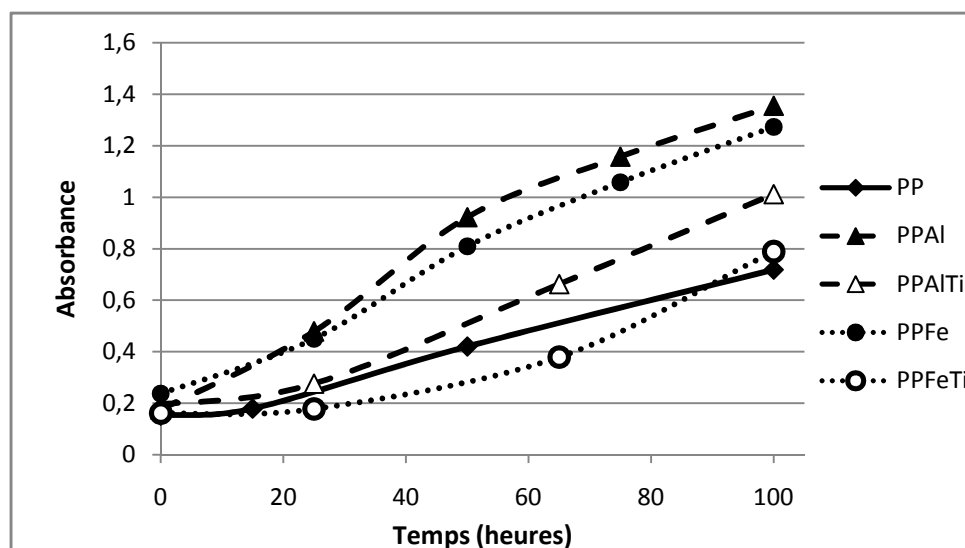


Figure V-19 : Evolution de l'absorbance de la bande à  $1720\text{ cm}^{-1}$

Une phase d'induction est observée au cours de la photo-oxydation du PP seul et des mélanges. Ce retard est lié à la présence d'antioxydant. Une fois cet additif consommé, la concentration d'acide carboxylique commence à augmenter <sup>170</sup>. La durée de cette période est raccourcie voire complètement annulée dans le cas du mélange avec le système cationique [Mg-Fe].

Le mélange avec le système [Mg-Fe] est celui qui se dégrade le plus rapidement, en effet la présence de l'ion  $\text{Fe}^{3+}$  a habituellement un effet photo-dégradant important <sup>171</sup>.

## E. Biodégradation

Des pastilles de  $700\text{ }\mu\text{m}$  de polypropylène pur et de mélanges de polypropylène avec les nanocharges HDL sont placées dans du compost pour être prélevées à différent temps de dégradation et caractérisées.

En parallèle des essais avec le polypropylène, un essai avec du PLA4042D est réalisé avec le même compost afin de vérifier le caractère dégradant de ce dernier et de servir de référence interne (cf. chapitre 3).



## 1. Rhéologie à l'état fondu

Sur la Figure V-20 est représentée l'évolution de la viscosité newtonienne du PP seul et de ces mélanges avec les HDL qui ont été placés en compost. Le polypropylène seul présente peu d'évolution de la viscosité au cours de la biodégradation, ce qui est attendu vu le caractère non dégradable de ce polymère en conditions biotiques.

Dans le cas des mélanges avec les HDL, la viscosité newtonienne du mélange avec les HDL [Mg-Fe-Ti] diminue d'avantage que celle du PP seul. Les HDL très hydrophiles diminuent l'hydrophobicité du polymère rendant le mélange plus favorable à l'effet des micro-organismes <sup>172</sup>. De plus l'ajout des charges a engendré une dégradation préalable du polymère pouvant favoriser la diminution de la viscosité et donc la dégradation en compost <sup>173</sup>.

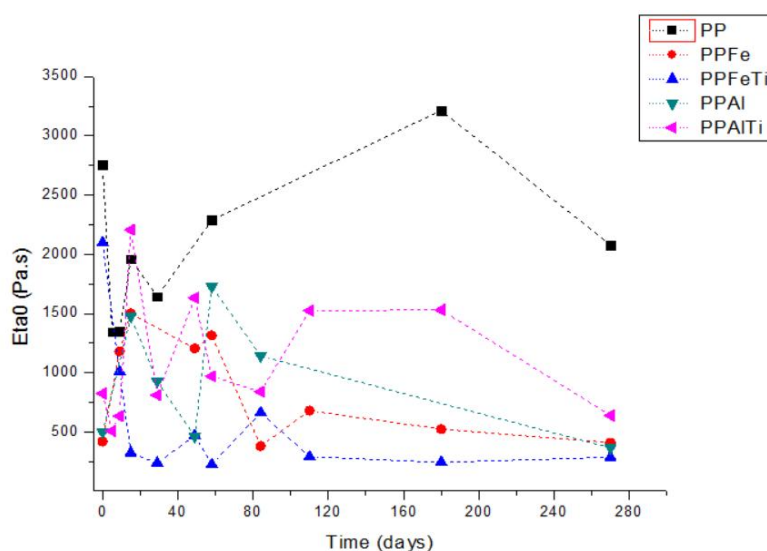


Figure V-20 : Evolution de la viscosité newtonienne à 180°C à différents temps de séjour en compost.

Cependant les résultats observés sur la Figure V-20, pour les autres mélanges ne permettent pas d'aboutir à une telle conclusion. L'évolution de la viscosité newtonienne montre des irrégularités qui peuvent être dues à la présence de pollution sur les échantillons, des différences de répartition des HDL dans la matrice ou la faible quantité analysée. Il est possible qu'une pastille ne soit pas une quantité assez importante pour être représentative de l'ensemble du mélange. Une fois ces points irréguliers mis de côté, la viscosité évolue peu au cours du temps. Cette faible variation de la viscosité montre l'absence de coupure de chaînes engendrées par le milieu dégradant. Il en est de

même pour l'évolution de la viscosité du mélange avec [Mg-Fe-Ti] : les premiers points de la courbe sont des irrégularités liées aux mêmes raisons que pour les autres mélanges, sans ces points les valeurs de viscosité ne montre pas de diminution liée à la biodégradation de la matrice.

Pour les différents mélanges ainsi que pour le polypropylène seul, l'évolution de la viscosité ne montre pas de dégradation par les micro-organismes présents dans le compost.

## 2. Aspect du compost

Au cours de l'essai, le compost évolue. En fonction des polymères utilisés certains micro-organismes vont pouvoir se développer alors que d'autres ne seront pas dans des conditions permettant leur développement.

Alors que dans le cas du PLA, le compost restait humide, dans le cas du PP, le compost s'assèche après quelques semaines. Les micro-organismes et les champignons ne trouvent pas les éléments nécessaires à leur développement et à leur survie, ce qui tend à confirmer l'absence de biodégradation du PP et des mélanges avec les HDL.

## 3. Analyses calorimétriques

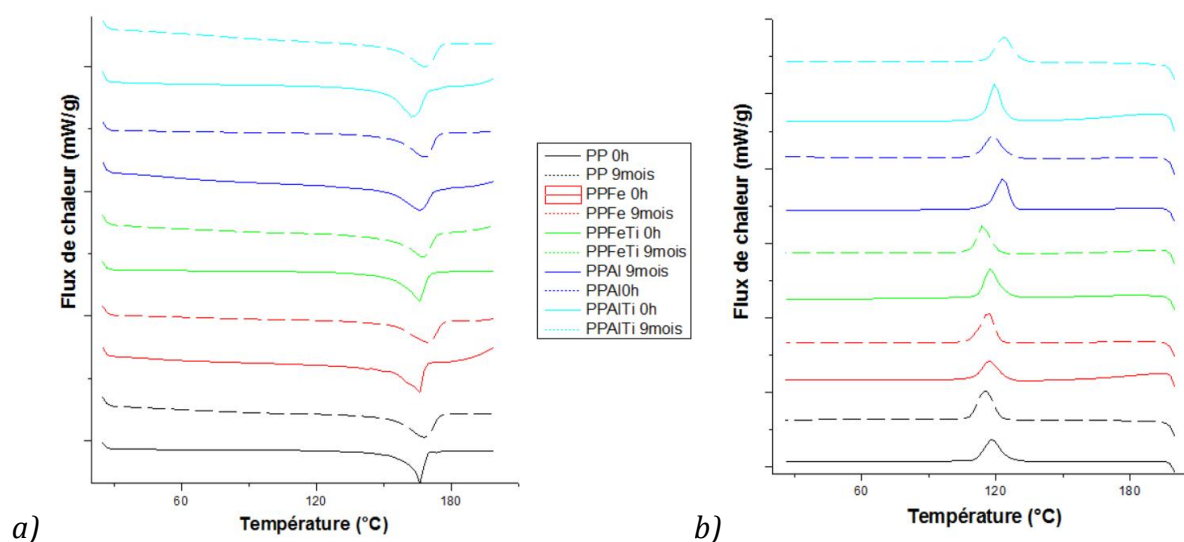


Figure V-21 : DSC des mélanges PP/HDL avant et après 9 mois en compost :

*a/ première chauffe ; b/ refroidissement*

Les propriétés thermiques des différents échantillons sont rapportées sur la Figure V-21. Contrairement à ce qui est observé lors du photo-vieillessement, la

température de fusion n'évolue que faiblement, soulignant une faible diminution de la masse et donc une faible dégradation du matériau. Le pic de fusion est moins bien défini dans le cas des échantillons ayant séjournés dans le compost. Même lavés, il reste des impuretés à la surface des échantillons ce qui ne permet pas une mesure aussi précise.

Le taux de cristallinité après 9 mois en compost est donné dans le Tableau V-7 pour les différents mélanges. Le taux de cristallinité du PP augmente légèrement alors qu'il a plutôt tendance à diminuer dans les mélanges avec les HDL sauf dans le cas du système cationique [Mg-Fe-Ti].

Mélanges	Taux de cristallinité	Taux de cristallinité après 9 mois en compost
PP seul	34%	40% ↗
PP+[Mg <sub>2</sub> Al(OH) <sub>6</sub> ](CO <sub>3</sub> ) <sub>1/2</sub>	42%	39% ↘
PP+([Mg <sub>2</sub> Al(OH) <sub>6</sub> ](CO <sub>3</sub> ) <sub>1/2</sub> +TiO <sub>2</sub> )	47%	38% ↘
PP+[Mg <sub>2</sub> Fe(OH) <sub>6</sub> ](CO <sub>3</sub> ) <sub>1/2</sub>	44%	36% ↘
PP+([Mg <sub>2</sub> Fe(OH) <sub>6</sub> ](CO <sub>3</sub> ) <sub>1/2</sub> +TiO <sub>2</sub> )	38%	44% ↗

*Tableau V-7 : Taux de cristallinité des différents mélanges PP+HDL avant et après jours de biodégradation*

Cette fois, une augmentation du taux de cristallinité est observée dans le cas du mélange avec l'HDL à base de fer et de titane alors que lorsque le PP est photo-oxydé, c'est avec le mélange avec l'HDL à base d'aluminium que cette augmentation est observée. Les observations précédentes laissent penser qu'il n'y pas de dégradation du PP et des mélanges dans le compost. Ces différences de cristallinité apparaissent lors des différentes étapes de mise en œuvre des échantillons. En effet, le pressage peut induire une cristallisation <sup>174</sup>, les pastilles ainsi formées peuvent alors avoir un taux de cristallinité légèrement différent. De plus dans le cas du PP avec les HDL, lors du mélange, la répartition des HDL n'est pas contrôlée. Comme cela a été vu dans le paragraphe C.1. de ce chapitre, l'ajout d'HDL engendre la formation de cristallites, des défauts de répartition des charges vont engendrer des différences de cristallinité.

## F. Conclusion

Lors de l'étude du photo-vieillissement du polypropylène, la rhéologie à l'état fondu a confirmé le mécanisme par coupure de chaîne déjà observé dans la littérature. Par la suite, cet outil est utilisé pour caractériser les propriétés du polypropylène additionné de nouvelles charges ainsi que pendant la dégradation de ces nouveaux mélanges.

Des charges présentant un pouvoir dégradant sont choisies pour être mélangées au PP et le pré-dégrader afin de faciliter sa dégradation en compost. Pour cela les hydroxydes doubles lamellaires semblent une bonne solution et présentent l'avantage d'être un matériau avec un faible impact sur l'environnement. Différents HDL ont été synthétisés avec différents système cationiques : [Mg-Al] pour sa ressemblance à l'hydrotalcite naturelle et [Mg-Fe] pour de meilleures propriétés dégradantes. En plus des phases HDL « classiques », des HDL auxquels du titane a été ajouté au cours de la synthèse sont préparés. L'ajout de titane entraîne la formation de  $\text{TiO}_2$  en surface des feuillets.

Même si de nombreux HDL ont été synthétisés, seuls certains sont mélangés au polymère. Cet ajout engendre une dégradation du polypropylène dont la viscosité est diminuée. Cela entraîne aussi une augmentation de la cristallinité. Comme attendu, le système cationique [Mg-Fe] entraîne une dégradation plus importante. Dans le cas des HDL avec du titane, le dioxyde de titane recouvre les feuillets limitant ainsi le contact du polypropylène avec le fer et diminue son effet photo-dégradant.

Les mélanges sont aussi plus sensibles à la photo-dégradation que le polymère seul. En présence d'HDL, la viscosité devient très faible après 50 h d'irradiation. La spectroscopie infrarouge est nécessaire pour observer les différences de comportement entre les différents mélanges. Ainsi, les charges les plus dégradantes lors de l'ajout dans le polypropylène sont aussi celles qui entraînent une plus forte photo-dégradation.

Les HDL ont un pouvoir dégradant qui ne se retrouve finalement pas pour améliorer la dégradation biotique en compost du polypropylène. Les faibles évolutions observées par DSC et rhéologie sont vraisemblablement dues à des hétérogénéités dans les mélanges.



# **Conclusion générale et perspectives**



Ce travail s'inscrit dans un contexte actuel où la société cherche à préserver l'environnement. Pour cela, l'une des solutions consiste à diminuer notre production de déchets. Les polymères sont des matériaux polluants aussi bien lors de leur production que lors de leur dégradation. Dans le cadre de ces travaux, seul la fin du cycle de vie des polymères a été étudiée.

Afin de répondre au mieux aux problématiques posées par la biodégradation de polymère, différentes collaborations ont été mises en place. En plus des travaux réalisés au sein de l'équipe photochimie de l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, une partie des essais respirométriques ont été réalisés à l'Université Tomas Bata à Zlin et de nombreux essais de biodégradation en compost ont été réalisés au sein de l'entreprise Biobasic Environnement.

La biodégradation est un domaine vaste à étudier. Dans un premier temps, le PLA a été au cœur de l'étude. Les différents paramètres pouvant influencer sa biodégradation ont été étudiés. En premier lieu, une méthode utilisant la rhéologie à l'état fondu a été mise au point. Grâce à la rhéologie, il est possible de suivre l'évolution de la structure du PLA dès les premiers jours en compost avant même que les mesures respirométriques ne montrent les premiers signes de production de dioxyde de carbone. Une fois cette méthode bien maîtrisée, les comportements de différents PLA sont comparés. Ainsi, aucunes différences significatives n'ont été observées entre le L-PLA et le D-PLA. La masse moléculaire en poids des deux isomères suit la même évolution de même que leur taux de minéralisation et leur vitesse d'hydrolyse. Par la suite, l'étude l'épaisseur n'a pas montré de différences entre la biodégradation des échantillons de 130  $\mu\text{m}$  et de 700  $\mu\text{m}$ . La surface spécifique en contact avec le milieu dégradant des deux échantillons n'est pas assez différente pour défavoriser la dégradation par le micro-organisme. Néanmoins, une importante différence apparaît lors du suivi de l'hydrolyse. Avec l'augmentation de l'épaisseur, la migration des petites molécules de l'intérieur vers l'extérieur du polymère est ralentie. L'augmentation de cristallinité observée pour les échantillons plus épais est aussi un facteur ralentissant la migration des molécules solubles. Les molécules ainsi prisonnières ne se retrouvent pas dans le milieu dégradant, la technique utilisée ici ne peut donc pas quantifier pleinement le taux d'hydrolyse du PLA. Enfin, alors que la majorité des essais de biodégradation ne tient pas compte des dégradations engendrées



par le soleil, des échantillons préalablement photo-vieillis sont placés en compost pour étudier l'impact de ce type de dégradation. Malgré la plus faible masse molaire de ces échantillons en début d'essais, ni la biodégradation, ni l'hydrolyse ne semblent être accélérées. Finalement, ces résultats montrent très peu d'influence du matériau sur sa dégradation en compost. Ce sont les conditions de dégradation qui ont un impact sur le caractère biodégradable ou non du PLA

Tout au long de ces essais, un élément reste commun, le polymère doit atteindre un seuil de masse avant de voir augmenter considérablement son taux de minéralisation. De plus, lors des précédents essais, l'hydrolyse est apparue comme un phénomène important, nécessaire à l'assimilation du polymère par les micro-organismes. L'hydrolyse du PLA est sensible à la température. Dans le cas des essais réalisés à des températures supérieures à la température de transition vitreuse, la migration des molécules d'eau est facilitée et l'hydrolyse est plus rapide alors qu'à une température inférieure, l'hydrolyse est très lente. Cet effet de la température explique l'absence de dégradation observée lors d'essais en milieu liquide en présence de boue activée où la température est seulement de 20°C, ce qui ne permet pas l'hydrolyse nécessaire à la minéralisation. Des essais de mesures respirométriques devraient être réalisés à des températures plus élevées afin de confirmer l'aspect limitant de la température lors de la biodégradation en milieu liquide. Les variations de températures au sein d'un compost ménager vont-elles aussi influencer la dégradation du PLA, pour une biodégradation optimale du PLA, il est nécessaire de contrôler son environnement. Le PLA est un matériau sensible à de nombreux facteurs. Il est souvent difficile de dissocier les effets de chaque paramètre. D'autres facteurs n'ont pas été étudiés comme le pH par exemple, la suite de l'étude de la biodégradation du PLA présente de nombreuses perspectives. Il reste beaucoup de phénomènes à expliquer, la masse seuil mériterait d'être approfondie afin de savoir à quoi elle correspond exactement puisque ce n'est pas la limite de solubilité.

Dans un second temps, le sujet s'est élargi pour s'intéresser à l'évolution de la biodégradation du PLA lorsqu'il est associé à un polymère avec de meilleures propriétés de biodégradation comme le PBS. Le PBS utilisé a une faible viscosité et est sensible à la dégradation par le rayonnement UV mais aussi en présence de compost. De par cette

propension à se dégrader, il devrait apporter une amélioration de la biodégradation d'un matériau moins dégradé. Les mélanges obtenus ont une viscosité plus faible que celle du PLA seul. Les mélanges aux ratios 80/20 et 20/80 ont des comportements similaires alors que le mélange 50/50 a un comportement plus proche du PBS seul. Le PBS diminue la température de fusion et augmente le taux de cristallinité du PLA. Ces nouvelles propriétés rendent les mélanges plus résistants à la photo-dégradation. Après quelques jours en compost, plus le PBS est présent en quantité importante, plus la viscosité est faible. Cette diminution de la viscosité peut être synonyme d'une plus importante dégradation du matériau. Grâce à l'étude des propriétés thermiques du matériau, il est possible de différencier les deux polymères présents. La diminution de la viscosité peut alors être attribuée à l'importante biodégradation du PBS et à la prédominance de son comportement rhéologique sur celui du PLA, il est alors difficile de déterminer la dégradation liée spécifiquement au PLA. En plus de réaliser des mesures de minéralisation de ces mélanges pour confirmer l'augmentation de la biodégradation avec l'ajout de PBS, il serait intéressant de réussir à dissocier le comportement de chaque polymère lors de la biodégradation et de déterminer le rôle de chacun dans l'évolution de ce taux de minéralisation. Cela permettrait de savoir si l'ajout du PBS améliore la biodégradation du PLA ou s'il améliore juste le taux de minéralisation du matériau du fait de sa biodégradabilité plus importante.

Finalement, après avoir tenté d'améliorer la biodégradation du PLA, c'est à la dégradation d'un polymère non-biodégradable que l'on s'intéresse. Ici, la question posée est de savoir si un polymère dit non-biodégradable peut manifester un début de biodégradation s'il est préalablement dégradé. Le but n'est pas d'obtenir une fragmentation du polymère mais bien la biodégradation de ce dernier et son assimilation par les micro-organismes. Pour cela, il est envisagé d'ajouter des charges dégradantes au polypropylène afin que la dégradation préalable du polymère permette sa biodégradation. Les charges choisies sont des hydroxydes doubles lamellaires. Au sein de l'équipe Matériaux Inorganiques de l'ICCF, plusieurs formulations ont été synthétisées pour améliorer le caractère dégradant de la charge : des charges avec des feuillets à base de magnésium et d'aluminium et d'autres à bases de magnésium et de fer. A cela s'ajoute les HDL auxquels sont ajoutés du titane afin de former une couche

d'oxyde de titane en surface des feuillets, toujours pour renforcer le caractère dégradant des charges. De plus les charges contenant du titane contiennent une quantité d'eau plus importante, ce qui permet une amélioration du caractère hydrophile du matériau. Comme attendu les mélanges du PP avec les différents HDL présentent une plus faible viscosité synonyme de dégradation du polymère. L'ajout de ces charges engendre aussi des modifications de cristallinités plus importantes. En ce qui concerne la photo-dégradation de ces mélanges, dès cinquante heures de photo-dégradation accélérée, le matériau atteint des viscosités faibles, proches des limites de ce que peut mesurer le rhéomètre. Grâce à la spectroscopie infrarouge, il est possible de distinguer des effets différents en fonctions du type d'HDL utilisé. Ainsi les HDL contenant du titane engendre une photo-dégradation plus importante. En ce qui concerne la dégradation en compost, les mélanges ne présentent pas de dégradations supplémentaires apportées par les HDL. Les HDL ont un pouvoir dégradant qui ne se retrouve finalement pas pour améliorer la dégradation biotique en compost du polypropylène. Les faibles évolutions observées par DSC et rhéologie sont vraisemblablement dues à des hétérogénéités dans les mélanges. Pour confirmer ces résultats, la mesure de la minéralisation de ces mélanges peut être envisagée, cependant, c'est une analyse longue qui présente peu d'intérêt au vu des résultats actuels. Il pourrait par contre être intéressant de réaliser des essais de biodégradation sur des échantillons de mélanges préalablement photo-vieillis, pour vérifier si les coupures de chaînes, plus importantes après photo-dégradation permettraient la biodégradation du polypropylène.





## **Références bibliographiques**



1. Song, J. H., Murphy, R. J., Narayan, R. & Davies, G. B. H. Biodegradable and compostable alternatives to conventional plastics. *Philos. Trans. R. Soc. B Biol. Sci.* **364**, 2127–2139 (2009).
2. Wyart, D. Les polymères biodégradables polylactides (PLA) et polyvinyliques alcools (PVA) : transformation, façonnage, recyclage. *Tech. Ing. ABC Plast.* (2012).
3. Copinet, A. in *L'Eco-conception, une nouvelle économie industrielle ?* 106 (ESKA, 2008).
4. Wyart, D. Les polymères biodégradables. *Tech. Ing. Plast. Compos.* (2007).
5. Castelan, G. Polymères biodégradables. *Tech. Ing. Bioprocédés Dans Domaines Santé Agroaliment. Chim.* (2015).
6. Avérous, L. Biodegradable Multiphase Systems Based on Plasticized Starch: A Review. *J. Macromol. Sci. Part C Polym. Rev.* **44**, 231–274 (2004).
7. Avérous, L. & Pollet, E. in *Environmental Silicate Nano-Biocomposites* (eds. Avérous, L. & Pollet, E.) 13–39 (Springer London, 2012).
8. Chandra, R. Biodegradable polymers. *Prog. Polym. Sci.* **23**, 1273–1335 (1998).
9. Briassoulis, D. An Overview on the Mechanical Behaviour of Biodegradable Agricultural Films. *J. Polym. Environ.* **12**, 65–81 (2004).
10. Funabashi, M., Ninomiya, F. & Kunioka, M. Method of Producing Biodegradable Reference Material and its Biodegradability Based on International Standard Evaluation Method (ISO 14855-2). *J. Polym. Environ.* **15**, 245–250 (2007).
11. Briassoulis, D., Dejean, C. & Picuno, P. Critical Review of Norms and Standards for Biodegradable Agricultural Plastics Part II: Composting. *J. Polym. Environ.* **18**, 364–383 (2010).
12. Müller, R.-J. in *Biopolymers Online* (ed. Steinbüchel, A.) (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005).
13. Mezzanotte, V., Bertani, R., Innocenti, F. D. & Tosin, M. Influence of inocula on the results of biodegradation tests. *Polym. Degrad. Stab.* **87**, 51–56 (2005).
14. Kijchavengkul, T., Auras, R., Rubino, M., Ngouajio, M. & Fernandez, R. T. Assessment of aliphatic–aromatic copolyester biodegradable mulch films. Part II: Laboratory simulated conditions. *Chemosphere* **71**, 1607–1616 (2008).
15. Henton, D. E., Gruber, P., Lunt, J. & Randall, J. in *Natural fibers, biopolymers, and biocomposites* 527–578 (Taylor & Francis, 2005).
16. Tsuji, H. Poly(lactide) Stereocomplexes: Formation, Structure, Properties, Degradation, and Applications. *Macromol. Biosci.* **5**, 569–597 (2005).
17. Auras, R. *Poly(lactic acid) synthesis, structures, properties, processing, and applications*. (Wiley, 2010).
18. Auras, R., Harte, B. & Selke, S. An Overview of Polylactides as Packaging Materials. *Macromol. Biosci.* **4**, 835–864 (2004).
19. De Santis, P. & Kovacs, A. J. Molecular conformation of poly(S-lactic acid). *Biopolymers* **6**, 299–306 (1968).
20. Miyata, T. & Masuko, T. Morphology of poly(l-lactide) solution-grown crystals. *Polymer* **38**, 4003–4009 (1997).
21. Hoogsteen, W., Postema, A. R., Pennings, A. J., Ten Brinke, G. & Zugenmaier, P. Crystal structure, conformation and morphology of solution-spun poly(L-lactide) fibers. *Macromolecules* **23**, 634–642 (1990).
22. Cartier, L. *et al.* Epitaxial crystallization and crystalline polymorphism of polylactides. *Polymer* **41**, 8909–8919 (2000).
23. Wuisman, P. I. J. M. & Smit, T. H. Bioresorbable polymers: heading for a new generation of spinal cages. *Eur. Spine J.* **15**, 133–148 (2006).



- 
24. Kulkarni, R. K. Polylactic Acid for Surgical Implants. *Arch. Surg.* **93**, 839 (1966).
  25. Williams, D. F. Biodegradation of surgical polymers. *J. Mater. Sci.* **17**, 1233–1246 (1982).
  26. Pivsa-Art, W. *et al.* Preparation of Polymer Blends Between Poly (L-Lactic Acid), Poly (Butylene Succinate-Co-Adipate) and Poly (Butylene Adipate-Co-Terephthalate) for Blow Film Industrial Application. *Energy Procedia* **9**, 581–588 (2011).
  27. Matta, A. K., Rao, R. U., Suman, K. N. S. & Rambabu, V. Preparation and Characterization of Biodegradable PLA/PCL Polymeric Blends. *Procedia Mater. Sci.* **6**, 1266–1270 (2014).
  28. Biresaw, G. & Carriere, C. J. Interfacial tension of poly(lactic acid)/polystyrene blends. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **40**, 2248–2258 (2002).
  29. Commereuc, S., Bonhomme, S., Verney, V. & Lacoste, J. Photooxidation of polyoctenamer: viscoelastic assessment of gel formation. *Polymer* **41**, 917–923 (2000).
  30. Kumar, A., Commereuc, S. & Verney, V. Ageing of elastomers: a molecular approach based on rheological characterization. *Polym. Degrad. Stab.* **85**, 751–757 (2004).
  31. Tsuji, H., Echizen, Y. & Nishimura, Y. Photodegradation of biodegradable polyesters: A comprehensive study on poly(l-lactide) and poly(ε-caprolactone). *Polym. Degrad. Stab.* **91**, 1128–1137 (2006).
  32. Tsuji, H., Sugiyama, H. & Sato, Y. Photodegradation of Poly(lactic acid) Stereocomplex by UV-Irradiation. *J. Polym. Environ.* **20**, 706–712 (2012).
  33. De Jong, S. *et al.* New insights into the hydrolytic degradation of poly(lactic acid): participation of the alcohol terminus. *Polymer* **42**, 2795–2802 (2001).
  34. Tsuji, H. & Ikada, Y. Blends of crystalline and amorphous poly(lactide). III. Hydrolysis of solution-cast blend films. *J. Appl. Polym. Sci.* **63**, 855–863 (1997).
  35. Reeve, M. S., McCarthy, S. P., Downey, M. J. & Gross, R. A. Polylactide stereochemistry: effect on enzymic degradability. *Macromolecules* **27**, 825–831 (1994).
  36. Torres, A., Li, S. M., Roussos, S. & Vert, M. Poly(lactic acid) degradation in soil or under controlled conditions. *J. Appl. Polym. Sci.* **62**, 2295–2302 (1996).
  37. Zaidi, L., Kaci, M., Bruzard, S., Bourmaud, A. & Grohens, Y. Effect of natural weather on the structure and properties of polylactide/Cloisite 30B nanocomposites. *Polym. Degrad. Stab.* **95**, 1751–1758 (2010).
  38. Husárová, L. *et al.* Identification of important abiotic and biotic factors in the biodegradation of poly(l-lactic acid). *Int. J. Biol. Macromol.* (2014). doi:10.1016/j.ijbiomac.2014.04.050
  39. Béchet, J.-M. Polypropylènes. *Tech. Ing. Fabr. Gd. Prod. Ind. En Chim. Pétrochim.* (1995).
  40. Füzeséry, S. Polypropylènes PP. *Tech. Ing. Pastiques Compos.* (1991).
  41. Duval, C. Polypropylènes (PP). *Tech. Ing. Matières Thermoplastiques Monogr.* (2004).
  42. Huang, J. Ziegler-Natta catalysts for olefin polymerization: Mechanistic insights from metallocene systems. *Prog. Polym. Sci.* **20**, 459–526 (1995).
  43. Arlie, J.-P. *Les thermoplastiques de grand tonnage caractéristiques techniques et données économiques.* (Technip, 1987).
  44. Park, V. *Hot melt pressure sensitive adhesives.* (US Patent 3,850,858, 1974).

- 
45. Morlat, S., Mailhot, B., Gonzalez, D. & Gardette, J.-L. Photo-oxidation of Polypropylene/Montmorillonite Nanocomposites. 1. Influence of Nanoclay and Compatibilizing Agent. *Chem. Mater.* **16**, 377–383 (2004).
  46. Lacoste, J., Vaillant, D. & Carlsson, D. J. Gamma-, photo-, and thermally-initiated oxidation of isotactic polypropylene. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **31**, 715–722 (1993).
  47. Wiles, D. M. & Scott, G. Polyolefins with controlled environmental degradability. *Polym. Degrad. Stab.* **91**, 1581–1592 (2006).
  48. Albertsson, A.-C., Andersson, S. O. & Karlsson, S. The mechanism of biodegradation of polyethylene. *Polym. Degrad. Stab.* **18**, 73–87 (1987).
  49. Albertsson, A.-C., Barenstedt, C. & Karlsson, S. Susceptibility of enhanced environmentally degradable polyethylene to thermal and photo-oxidation. *Polym. Degrad. Stab.* **37**, 163–171 (1992).
  50. Xu, J. & Guo, B.-H. in *Plastics from Bacteria* (ed. Chen, G. G.-Q.) **14**, 347–388 (Springer Berlin Heidelberg, 2010).
  51. Coquard, J., Ruaud, M., Sedivy, P. & Verrier, J. *Method of replacing or repairing the body with bioresorbable surgical articles*. (US Patent 3,883,901, 1975).
  52. Huang, C. Q. *et al.* Catalyzed chain extension of poly(butylene adipate) and poly(butylene succinate) with 2,2'-(1,4-phenylene)-bis(2-oxazoline). *J. Appl. Polym. Sci.* **115**, 1555–1565 (2010).
  53. Miura, M., Takakuwa, K., Fujimori, T. & Ito, M. *Aliphatic polyester carbonate and process for producing the aliphatic polyester carbonate*. (US Patent 5,880,224, 1999).
  54. Zhao, J.-B., Wu, X.-F. & Yang, W.-T. Synthesis of aliphatic polyesters by a chain-extending reaction with octamethylcyclotetrasilazane and hexaphenylcyclotrisilazane as chain extenders. *J. Appl. Polym. Sci.* **92**, 3333–3337 (2004).
  55. Mahapatro, A., Kalra, B., Kumar, A. & Gross, R. A. Lipase-Catalyzed Polycondensations: Effect of Substrates and Solvent on Chain Formation, Dispersity, and End-Group Structure. *Biomacromolecules* **4**, 544–551 (2003).
  56. Azim, H., Dekhterman, A., Jiang, Z. & Gross, R. A. *Candida antarctica* Lipase B-Catalyzed Synthesis of Poly(butylene succinate): Shorter Chain Building Blocks Also Work. *Biomacromolecules* **7**, 3093–3097 (2006).
  57. Ihn, K. J., Yoo, E. S. & Im, S. S. Structure and Morphology of Poly(tetramethylene succinate) Crystals. *Macromolecules* **28**, 2460–2464 (1995).
  58. Xu, J. & Guo, B.-H. Poly(butylene succinate) and its copolymers: Research, development and industrialization. *Biotechnol. J.* **5**, 1149–1163 (2010).
  59. Fujimaki, T. Processability and properties of aliphatic polyesters, 'BIONOLLE', synthesized by polycondensation reaction. *Polym. Degrad. Stab.* **59**, 209–214 (1998).
  60. Shah, A. A., Hasan, F., Hameed, A. & Ahmed, S. Biological degradation of plastics: A comprehensive review. *Biotechnol. Adv.* **26**, 246–265 (2008).
  61. Tsuji, H. in *Poly(Lactic Acid)* (eds. Auras, R., Lim, L.-T., Selke, S. E. M. & Tsuji, H.) 343–381 (John Wiley & Sons, Inc., 2010).
  62. Ahn, B. D., Kim, S. H., Kim, Y. H. & Yang, J. S. Synthesis and characterization of the biodegradable copolymers from succinic acid and adipic acid with 1,4-butanediol. *J. Appl. Polym. Sci.* **82**, 2808–2826 (2001).
  63. Taniguchi, I. *et al.* Mechanism of Enzymatic Hydrolysis of Poly(butylene succinate) and Poly(butylene succinate-co-L-lactate) with a Lipase from *Pseudomonas cepacia*. *Macromol. Biosci.* **2**, 447–455 (2002).

64. Ishii, N. *et al.* Isolation and characterization of poly(butylene succinate)-degrading fungi. *Polym. Degrad. Stab.* **93**, 883–888 (2008).
65. Zhao, J.-H. *et al.* Biodegradation of poly(butylene succinate) in compost. *J. Appl. Polym. Sci.* **97**, 2273–2278 (2005).
66. Yang, H.-S., Yoon, J.-S. & Kim, M.-N. Dependence of biodegradability of plastics in compost on the shape of specimens. *Polym. Degrad. Stab.* **87**, 131–135 (2005).
67. Shibata, M., Inoue, Y. & Miyoshi, M. Mechanical properties, morphology, and crystallization behavior of blends of poly(l-lactide) with poly(butylene succinate-co-l-lactate) and poly(butylene succinate). *Polymer* **47**, 3557–3564 (2006).
68. Jompong, L. *et al.* Poly(Lactic Acid) and Poly(Butylene Succinate) Blend Fibers Prepared by Melt Spinning Technique. *Energy Procedia* **34**, 493–499 (2013).
69. Bahtia, A., Gupta, R. K., Bhattacharya, S. N. & Choi, H. J. Compatibility of Biodegradable Poly (lactic acid) (PLA) and Poly (butylene succinate) (PBS) Blends for Packaging Application. *Kore-Aust. Rheol. J.* **19**, 125–131 (2007).
70. Bhatia, A., Gupta, R. K., Bhattacharya, S. N. & Choi, H. J. An investigation of melt rheology and thermal stability of poly(lactic acid)/ poly(butylene succinate) nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.* **114**, 2837–2847 (2009).
71. Ding, P. & Qu, B. Structure, thermal stability, and photocrosslinking characterization of HDPE/LDH nanocomposites synthesized by melt-intercalation. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **44**, 3165–3172 (2006).
72. Manzi-Nshuti, C., Wang, D., Hossenlopp, J. M. & Wilkie, C. A. Aluminum-containing layered double hydroxides: the thermal, mechanical, and fire properties of (nano)composites of poly(methyl methacrylate). *J. Mater. Chem.* **18**, 3091 (2008).
73. Rives, V. *Layered double hydroxides present and future*. (Nova Science Publishers, 2001).
74. Kameshima, Y., Yoshizaki, H., Nakajima, A. & Okada, K. Preparation of sodium oleate/layered double hydroxide composites with acid-resistant properties. *J. Colloid Interface Sci.* **298**, 624–628 (2006).
75. Leroux, F. & Taviot-Guého, C. Fine tuning between organic and inorganic host structure: new trends in layered double hydroxide hybrid assemblies. *J. Mater. Chem.* **15**, 3628 (2005).
76. Aguzzi, A., Ambroggi, V., Costantino, U. & Marmottini, F. Intercalation of acrylate anions into the galleries of Zn–Al layered double hydroxide. *J. Phys. Chem. Solids* **68**, 808–812 (2007).
77. De Roy, A., Forano, C. & Besse, J. P. in *Layered double hydroxides: present and future* 1–39 (Nova Science Publishers, 2001).
78. Morel-Desrosiers, N. *et al.* Intercalation of dicarboxylate anions into a ZnAlCl layered double hydroxide: microcalorimetric determination of the enthalpies of anion exchange. *J. Mater. Chem.* **13**, 2582 (2003).
79. Indira, L., Dixit, M. & Kamath, P. V. Electrosynthesis of layered double hydroxides of nickel with trivalent cations. *J. Power Sources* **52**, 93–97 (1994).
80. Lopez, T. *et al.* Synthesis and Characterization of Sol–Gel Hydrotalcites. Structure and Texture †. *Langmuir* **12**, 189–192 (1996).
81. Ogawa, M. & Kaiho, H. Homogeneous Precipitation of Uniform Hydrotalcite Particles. *Langmuir* **18**, 4240–4242 (2002).
82. Miyata, S. Physico-Chemical Properties of Synthetic Hydrotalcites in Relation to Composition. *Clays Clay Miner.* **28**, 50–56 (1980).

- 
83. Zhou, Q., Verney, V., Commereuc, S., Chin, I.-J. & Leroux, F. Strong interfacial attrition developed by oleate/layered double hydroxide nanoplatelets dispersed into poly(butylene succinate). *J. Colloid Interface Sci.* **349**, 127–133 (2010).
  84. Muscat, J., Swamy, V. & Harrison, N. M. First-principles calculations of the phase stability of TiO<sub>2</sub>. *Phys. Rev. B* **65**, (2002).
  85. Diebold, U. The surface science of titanium dioxide. *Surf. Sci. Rep.* **48**, 53–229 (2003).
  86. Di Paola, A., Bellardita, M. & Palmisano, L. Brookite, the Least Known TiO<sub>2</sub> Photocatalyst. *Catalysts* **3**, 36–73 (2013).
  87. Sambandan, D. R. & Ratner, D. Sunscreens: An overview and update. *J. Am. Acad. Dermatol.* **64**, 748–758 (2011).
  88. Chen, X. & Mao, S. S. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications. *Chem. Rev.* **107**, 2891–2959 (2007).
  89. Alrousan, D. M. A., Dunlop, P. S. M., McMurray, T. A. & Byrne, J. A. Photocatalytic inactivation of *E. coli* in surface water using immobilised nanoparticle TiO<sub>2</sub> films. *Water Res.* **43**, 47–54 (2009).
  90. Li, Q., Easter, N. J. & Shang, J. K. As(III) Removal by Palladium-Modified Nitrogen-Doped Titanium Oxide Nanoparticle Photocatalyst. *Environ. Sci. Technol.* **43**, 1534–1539 (2009).
  91. Nakayama, N. & Hayashi, T. Preparation and characterization of poly(l-lactic acid)/TiO<sub>2</sub> nanoparticle nanocomposite films with high transparency and efficient photodegradability. *Polym. Degrad. Stab.* **92**, 1255–1264 (2007).
  92. Saber, O. & Tagaya, H. Preparation and intercalation reactions of nano-structural materials, Zn–Al–Ti LDH. *Mater. Chem. Phys.* **108**, 449–455 (2008).
  93. Velu, S., Ramaswamy, V. & Sivasanker, S. New hydrotalcite-like anionic clays containing Zr<sup>4+</sup> in the layers. *Chem. Commun.* 2107–2108 (1997). doi:10.1039/a704752e
  94. Intissar, M., Holler, S., Malherbe, F., Besse, J.-P. & Leroux, F. Incorporation of Ti<sup>4+</sup> into layered double hydroxide sheets? The response by X-ray diffraction and absorption study. *J. Phys. Chem. Solids* **65**, 453–457 (2004).
  95. Biswas, M. & Ray, S. S. in *New Polymerization Techniques and Synthetic Methodologies* **155**, 167–221 (Springer Berlin Heidelberg, 2001).
  96. Manias, E. *et al.* Polypropylene/Montmorillonite Nanocomposites. Review of the Synthetic Routes and Materials Properties. *Chem. Mater.* **13**, 3516–3523 (2001).
  97. Leroux, F., Stimpfling, T. & Hintze-Bruening, H. Relevance and Performance of LDH Platelets in Coatings. *Recent Pat. Nanotechnol.* **6**, 238–248 (2012).
  98. Shabanian, M. *et al.* Novel nanocomposites consisting of a semi-crystalline polyamide and Mg–Al LDH: Morphology, thermal properties and flame retardancy. *Appl. Clay Sci.* **90**, 101–108 (2014).
  99. Leng, J. *et al.* Structure–property relationships of nanocomposites based on polylactide and MgAl layered double hydroxides. *Eur. Polym. J.* **68**, 338–354 (2015).
  100. Purohit, P. J., Wang, D.-Y., Wurm, A., Schick, C. & Schönhals, A. Comparison of thermal and dielectric spectroscopy for nanocomposites based on polypropylene and Layered Double Hydroxide – Proof of interfaces. *Eur. Polym. J.* **55**, 48–56 (2014).
  101. Troutier-Thuilliez, A.-L., Taviot-Guého, C., Cellier, J., Hintze-Bruening, H. & Leroux, F. Layered particle-based polymer composites for coatings: Part I. Evaluation of layered double hydroxides. *Prog. Org. Coat.* **64**, 182–192 (2009).

- 
102. Marangoni, R., Taviot-Guého, C., Illaïk, A., Wypych, F. & Leroux, F. Organic inorganic dye filler for polymer: Blue-coloured layered double hydroxides into polystyrene. *J. Colloid Interface Sci.* **326**, 366–373 (2008).
  103. Jancar, J. *et al.* Current issues in research on structure–property relationships in polymer nanocomposites. *Polymer* **51**, 3321–3343 (2010).
  104. Reichert, W. F., Göritz, D. & Duschl, E. J. The double network, a model describing filled elastomers. *Polymer* **34**, 1216–1221 (1993).
  105. Flügge, J. & 1946), C. Z. (Firm : *The Principles of Polarimetry*. (Carl Zeiss).
  106. Sarasua, J.-R., Prud'homme, R. E., Wisniewski, M., Le Borgne, A. & Spassky, N. Crystallization and Melting Behavior of Polylactides. *Macromolecules* **31**, 3895–3905 (1998).
  107. Feng, L.-D., Sun, B., Bian, X.-C., Chen, Z.-M. & Chen, X.-S. Determination of d-lactate content in poly(lactic acid) using polarimetry. *Polym. Test.* **29**, 771–776 (2010).
  108. Couarraze, G. & Grossiord, J.-L. *Initiation à la rhéologie*. (Technique & Documentation, 2000).
  109. Guillet, J. & Carrot, C. Viscoélasticité non linéaire des polymères fondus. *Tech. Ing. Propr. Générales Plast.* (2015).
  110. Ferry, J. D. *Viscoelastic properties of polymers*. (Wiley, 1980).
  111. Commereuc, S. Basic rheology of polymer melts : an introductory polymer science experiment. *J. Chem. Educ.* **76**, 1738 (1999).
  112. Vega, J. F., Muñoz-Escalona, A., Santamaría, A., Muñoz, M. E. & Lafuente, P. Comparison of the Rheological Properties of Metallocene-Catalyzed and Conventional High-Density Polyethylenes. *Macromolecules* **29**, 960–965 (1996).
  113. Montfort, J. P., Marin, G. & Monge, P. Effects of constraint release on the dynamics of entangled linear polymer melts. *Macromolecules* **17**, 1551–1560 (1984).
  114. Barnes, H. A. *A handbook of elementary rheology*. (Univ. of Wales, Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 2000).
  115. Verney, V. & Michel, A. Representation of the rheological properties of polymer melts in terms of complex fluidity. *Rheol. Acta* **28**, 54–60 (1989).
  116. Ward, I. M. & Sweeney, J. *Mechanical properties of solid polymers*. (Wiley, 2013).
  117. Van Gurp, M. & Palmen, J. Time-temperature superposition for polymeric blends. *Rheol. Bull.* **67**, 5–8 (1998).
  118. Mours, M. & Winter, H. H. Viscoelasticity of polymers during heating/cooling sweeps. *Ind. Eng. Chem. Res.* **34**, 3217–3222 (1995).
  119. Curto, D., La Mantia, F. P. & Acierno, D. The rheological behaviour of HDPE/LDPE blends: I. End effects and shear viscosity. *Rheol. Acta* **22**, 197–208 (1983).
  120. Gardette, J.-L. Caractérisation des polymères par spectrométrie optique. *Tech. Ing. Anal. Surf. Matér.* (2015).
  121. Fischer, E. W., Sterzel, H. J. & Wegner, G. Investigation of the structure of solution grown crystals of lactide copolymers by means of chemical reactions. *Colloid Polym. Sci.* **251**, 980–990 (1973).
  122. Tang, L., Sallet, D. & Lemaire, J. Photochemistry of polyundecanamides. 2. Titanium dioxide- and zinc oxide-photocatalyzed oxidation. *Macromolecules* **15**, 1437–1441 (1982).
  123. Sturm, R. N. Biodegradability of nonionic surfactants: Screening test for predicting rate and ultimate biodegradation. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **50**, 159–167 (1973).
  124. Kolstad, J. J., Vink, E. T. H., De Wilde, B. & Debeer, L. Assessment of anaerobic degradation of Ingeo™ polylactides under accelerated landfill conditions. *Polym. Degrad. Stab.* **97**, 1131–1141 (2012).

125. Commereuc, S., Askanian, H., Verney, V., Celli, A. & Marchese, P. About Durability of Biodegradable Polymers: Structure/Degradability Relationships. *Macromol. Symp.* **296**, 378–387 (2010).
126. Pagga, U. Testing biodegradability with standardized methods. *Chemosphere* **35**, 2953–2972 (1997).
127. Carrot, C. & Guillet, J. Viscoélasticité linéaire des polymères fondus. *Tech. Ing. Propr. Générales Plast.* (2015).
128. Siparsky, G. L., Voorhees, K. J. & Miao, F. Hydrolysis of Polylactic Acid (PLA) and Polycaprolactone (PCL) in Aqueous Acetonitrile Solutions: Autocatalysis. *J. Environ. Polym. Degrad.* **6**, 31–41 (1998).
129. Dorgan, J. R., Williams, J. S. & Lewis, D. N. Melt rheology of poly(lactic acid): Entanglement and chain architecture effects. *J. Rheol.* **43**, 1141 (1999).
130. Rangari, D. & Vasanthan, N. Study of Strain-Induced Crystallization and Enzymatic Degradation of Drawn Poly( L -lactic acid) (PLLA) Films. *Macromolecules* **45**, 7397–7403 (2012).
131. Vasanthan, N. & Ly, O. Effect of microstructure on hydrolytic degradation studies of poly (l-lactic acid) by FTIR spectroscopy and differential scanning calorimetry. *Polym. Degrad. Stab.* **94**, 1364–1372 (2009).
132. MacDonald, R. T., McCarthy, S. P. & Gross, R. A. Enzymatic Degradability of Poly(lactide): Effects of Chain Stereochemistry and Material Crystallinity. *Macromolecules* **29**, 7356–7361 (1996).
133. Södergård, A. & Näsman, J. H. Stabilization of poly(l-lactide) in the melt. *Polym. Degrad. Stab.* **46**, 25–30 (1994).
134. Li, S. M., Garreau, H. & Vert, M. Structure-property relationships in the case of the degradation of massive aliphatic poly-(?-hydroxy acids) in aqueous media: Part 1: Poly(dl-lactic acid). *J. Mater. Sci. Mater. Med.* **1**, 123–130 (1990).
135. Li, S., Garreau, H. & Vert, M. Structure-property relationships in the case of the degradation of massive poly(?-hydroxy acids) in aqueous media: Part 3 Influence of the morphology of poly(l-lactic acid). *J. Mater. Sci. Mater. Med.* **1**, 198–206 (1990).
136. Burkersroda, F. von, Schedl, L. & Göpferich, A. Why degradable polymers undergo surface erosion or bulk erosion. *Biomaterials* **23**, 4221–4231 (2002).
137. Feldman, D. Polymer Weathering: Photo-Oxidation. *J. Polym. Environ.* **10**, 163–173 (2012).
138. Kijchavengkul, T., Auras, R., Rubino, M., Ngouajio, M. & Fernandez, R. T. Assessment of aliphatic–aromatic copolyester biodegradable mulch films. Part II: Laboratory simulated conditions. *Chemosphere* **71**, 1607–1616 (2008).
139. Belbachir, S. *et al.* Modelling of photodegradation effect on elastic–viscoplastic behaviour of amorphous polylactic acid films. *J. Mech. Phys. Solids* **58**, 241–255 (2010).
140. Verney, V. Rhéologie, oxydation et vieillissement des polymères. *Rhéologie* **20**, 1–6 (2011).
141. Rasselet, D. *et al.* Oxidative degradation of polylactide (PLA) and its effects on physical and mechanical properties. *Eur. Polym. J.* **50**, 109–116 (2014).
142. Stloukal, P. *et al.* Kinetics and mechanism of the biodegradation of PLA/clay nanocomposites during thermophilic phase of composting process. *Waste Manag.* (2015). doi:10.1016/j.wasman.2015.04.006
143. Karamanlioglu, M. & Robson, G. D. The influence of biotic and abiotic factors on the rate of degradation of poly(lactic) acid (PLA) coupons buried in compost and soil. *Polym. Degrad. Stab.* **98**, 2063–2071 (2013).

- 
144. Deroiné, M. *et al.* Accelerated ageing of polylactide in aqueous environments: Comparative study between distilled water and seawater. *Polym. Degrad. Stab.* **108**, 319–329 (2014).
  145. Phua, Y. J. Mechanical properties and structure development in poly(butylene succinate)/organo-montmorillonite nanocomposites under uniaxial cold rolling. *EXPRESS Polym. Lett.* **5**, 93–103 (2011).
  146. Jin, T.-X. *et al.* Crystallization, mechanical performance and hydrolytic degradation of poly(butylene succinate)/graphene oxide nanocomposites obtained via in situ polymerization. *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.* **68**, 193–201 (2015).
  147. Hosseini, S. S., Taheri, S., Zadhoush, A. & Mehrabani-Zeinabad, A. Hydrolytic degradation of poly(ethylene terephthalate). *J. Appl. Polym. Sci.* **103**, 2304–2309 (2007).
  148. Taniguchi, I. *et al.* Mechanism of Enzymatic Hydrolysis of Poly(butylene succinate) and Poly(butylene succinate-co-L-lactate) with a Lipase from *Pseudomonas cepacia*. *Macromol. Biosci.* **2**, 447–455 (2002).
  149. *Elastomer technology handbook*. (CRC Press, 1993).
  150. Park, J. W. & Im, S. S. Morphological changes during heating in poly(L-lactic acid)/poly(butylene succinate) blend systems as studied by synchrotron X-ray scattering. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **40**, 1931–1939 (2002).
  151. Campoy, I., Gómez, M. A. & Marco, C. Structure and thermal properties of blends of nylon 6 and a liquid crystal copolyester1Dedicated to the memory of Prof. J.G. Fatou.1. *Polymer* **39**, 6279–6288 (1998).
  152. Park, J. W. & Im, S. S. Phase behavior and morphology in blends of poly(L-lactic acid) and poly(butylene succinate). *J. Appl. Polym. Sci.* **86**, 647–655 (2002).
  153. Labrecque, L. V., Kumar, R. A., Dave, V., Gross, R. A. & McCarthy, S. P. Citrate esters as plasticizers for poly(lactic acid). *J. Appl. Polym. Sci.* **66**, 1507–1513 (1997).
  154. Hassan, E., Wei, Y., Jiao, H. & Yu, M. Dynamic Mechanical properties and Thermal stability of Poly(lactic acid) and poly(butylene succinate) blends composites. *J. Fiber Bioeng. Inform.* **6**, 85–94 (2013).
  155. Velasco, J. ., Morhain, C., Martínez, A. ., Rodríguez-Pérez, M. . & de Saja, J. . The effect of filler type, morphology and coating on the anisotropy and microstructure heterogeneity of injection-moulded discs of polypropylene filled with aluminium and magnesium hydroxides. Part 2. Thermal and dynamic mechanical properties. *Polymer* **43**, 6813–6819 (2002).
  156. Lacoste, J., Vaillant, D. & Carlsson, D. J. Gamma-, photo-, and thermally-initiated oxidation of isotactic polypropylene. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **31**, 715–722 (1993).
  157. Swern, D., Witnauer, L. P., Eddy, C. R. & Parker, W. E. Peroxides. III. Structure of Aliphatic Peracids in Solution and in the Solid State. An Infrared, X-Ray Diffraction and Molecular Weight Study. *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 5537–5541 (1955).
  158. Allmann, R. The crystal structure of pyroaurite. *Acta Crystallogr. B* **24**, 972–977 (1968).
  159. Rives, V. & Kannan, S. Layered double hydroxides with the hydrotalcite-type structure containing Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> and Al<sup>3+</sup>. *J. Mater. Chem.* **10**, 489–495 (2000).
  160. Yang, W., Kim, Y., Liu, P. K. T., Sahimi, M. & Tsotsis, T. T. A study by in situ techniques of the thermal evolution of the structure of a Mg–Al–CO<sub>3</sub> layered double hydroxide. *Chem. Eng. Sci.* **57**, 2945–2953 (2002).

161. Rajamathi, M., Nataraja, G. D., Ananthamurthy, S. & Kamath, P. V. Reversible thermal behavior of the layered double hydroxide of Mg with Al: mechanistic studies. *J. Mater. Chem.* **10**, 2754–2753 (2000).
162. Cavani, F., Trifirò, F. & Vaccari, A. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. *Catal. Today* **11**, 173–301 (1991).
163. Kanazaki, E. Thermal behavior of the hydrotalcite-like layered structure of Mg and Al-layered double hydroxides with interlayer carbonate by means of in situ powder HTXRD and DTA/TG. *Solid State Ion.* **106**, 279–284 (1998).
164. Del Arco, M., Rives, V., Trujillano, R. & Malet, P. Thermal behaviour of Zn/Cr layered double hydroxides with hydrotalcite-like structures containing carbonate or decavanadate. *J. Mater. Chem.* **6**, 1419 (1996).
165. Shi, Y., Chen, F., Yang, J. & Zhong, M. Crystallinity and thermal stability of LDH/polypropylene nanocomposites. *Appl. Clay Sci.* **50**, 87–91 (2010).
166. Rabello, M. & White, J. Crystallization and melting behaviour of photodegraded polypropylene — I. Chemi-crystallization. *Polymer* **38**, 6379–6387 (1997).
167. Xia, S., Zhang, L., Zhou, X., Pan, G. & Ni, Z. The photocatalytic property for water splitting and the structural stability of CuMgM layered double hydroxides (M=Al, Cr, Fe, Ce). *Appl. Clay Sci.* **114**, 577–585 (2015).
168. Qin, H., Zhao, C., Zhang, S., Chen, G. & Yang, M. Photo-oxidative degradation of polyethylene/montmorillonite nanocomposite. *Polym. Degrad. Stab.* **81**, 497–500 (2003).
169. Gaume, J., Therias, S., Leroux, F., Rivaton, A. & Gardette, J.-L. Exfoliated polymer nanocomposites by in situ coprecipitation of layered double hydroxides in a polymer matrix. *J. Appl. Polym. Sci.* **129**, 1345–1349 (2013).
170. Lonkar, S. P., Therias, S., Caperaa, N., Leroux, F. & Gardette, J.-L. Photooxidation of polypropylene/layered double hydroxide nanocomposites: Influence of intralamellar cations. *Eur. Polym. J.* **46**, 1456–1464 (2010).
171. Kaczmarek, H. *et al.* The influence of transition metal salts on photo-oxidative degradation of poly(ethylene oxide). *Polym. Degrad. Stab.* **73**, 437–441 (2001).
172. Arutchelvi, J. *et al.* Biodegradation of polyethylene and polypropylene. *Indian J. Biotechnol.* **7**, 9–22 (2008).
173. Alariqi, S. A. S., Pratheep Kumar, A., Rao, B. S. M. & Singh, R. P. Biodegradation of  $\gamma$ -sterilised biomedical polyolefins under composting and fungal culture environments. *Polym. Degrad. Stab.* **91**, 1105–1116 (2006).
174. Rao, I. J. & Rajagopal, K. R. A study of strain-induced crystallization of polymers. *Int. J. Solids Struct.* **38**, 1149–1167 (2001).







**Résumé :** Pour limiter la production de déchets, la voie de polymères biodégradables est largement explorée. La biodégradation en compost est un phénomène complexe qui dépend de la température, de l'humidité, du soleil et du polymère lui-même. Dans un premier temps, les effets de ces différents paramètres sur la biodégradation de l'acide polylactique (PLA) sont étudiés à l'aide de la viscoélasticité à l'état fondu. Il en résulte que l'échantillon lui-même n'a que peu d'influence sur sa dégradation, mais les conditions de dégradation influencent d'avantage les phénomènes mis en jeu. Dans un deuxième temps, le PLA est associé au poly(butylène succinate) (PBS), un polymère plus favorable à la biodégradation afin d'améliorer la dégradation du PLA. Après s'être intéressée à la biodégradation de polymères « compostables », cette étude se tourne vers la biodégradation d'un polymère non-biodégradable : le polypropylène (PP). Afin d'initier un processus de bio assimilation, des charges sont ajoutées au PP pour dégrader préalablement le polymère et ainsi favoriser l'action des micro-organismes sur les chaînes plus courtes. Les hydroxydes doubles lamellaires induisent bien une dégradation mais ce n'est pas assez pour permettre l'assimilation du polymère. Finalement, ce travail aborde la biodégradation de différents polymères dans le but de comprendre ce phénomène et d'améliorer la biodégradation des polymères étudiés.

**Mots clefs :** biodégradation, rhéologie, acide polylactique, poly(butylène succinate), polypropylène, hydroxyde double lamellaire

---

**Abstract :** Nowadays, to minimize our waste production, many studies are focused on environmentally friendly polymers. Degradation in compost is a complex phenomenon with unclear mechanism depending on temperature, micro-organism population, humidity and polymer itself. In a first hand, these different parameter effects on poly(lactic acid)(PLA) biodegradation are studied with melt viscoelasticity to assess the molecular evolution of the materials during biodegradation. In a second hand, PLA is mixed with a polymer more biodegradable, poly(butylene succinate), to improve PLA biodegradation. After the biodegradation of a compostable polymer, a non biodegradable polymer is studied: polypropylene(PP). To achieve the initiation of its bio-assimilation, fillers are added to promote its degradation and therefore improve its assimilation by micro-organisms. Layered double hydroxides induce degradation but not enough to observe polymer biodegradation.

**Keyword :** biodegradation, rheology, poly(lactic acid), poly(butylene succinate), polypropylene, double layered hydroxide.